

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, B. BRAUNER-Prag,  
H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,  
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-  
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-  
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-  
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-  
Virginia, L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,  
Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover,  
W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Zürich.

Siebenundfünfzigster Band.

Mit 56 Figuren im Text und 17 Tafeln.

---

Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1908.



285

Neuschiff  
Theoretische Chemie  
Leipzig, 1891



## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

#### Heft 1.

Ausgegeben am 25. Januar 1908.

	Seite
R. SAHMEN, Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium. LVIII. Mit 10 Figuren im Text und 3 Tafeln. (19. Oktober 1907) . . . . .	1
G. VOSS, Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium, Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-Zink und Nickel-Cadmium. LIX. Mit 8 Figuren im Text und 6 Tafeln. (9. November 1907). . . . .	34
D. STRÖMHOLM, Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Mercurisalze entstehen. (12. Dezember 1907) . . . . .	72
R. J. MEYER und KURT RÖTGER, Die Dissoziationstemperaturen der Manganoxyside $MnO_2$ und $Mn_2O_3$ in Luft und Sauerstoff. Mit 2 Figuren im Text. (12. Dezember 1907). . . . .	104

#### Heft 2.

Ausgegeben am 15. Februar 1908.

ALFRED G. C. GWYER, Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium. LX. Mit 8 Figuren im Text und 4 Tafeln. (5. Dezember 1907) . . . . .	113
F. HABER, Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan. Mit 1 Figur im Text. (20. Dezember 1907)	154
GREGORY PAUL BAXTER und JOHN HUNT WILSON, Revision des Atomgewichtes von Blei. (11. Dezember 1907) . . . . .	174
L. DOŃSKI, Über die Legierungen des Calciums mit Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer. LXI. Mit 8 Figuren im Text. (11. Dezember 1907) . . . . .	185
OTTO RUFF, Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts. (26. Dezember 1907) . . . . .	220
ARTHUR ROSENHEIM und HEINRICH LOEBEL, Über ein Sulfat des dreiwertigen Urans. Mit 1 Figur im Text. (7. Januar 1908) . . . . .	234
N. PARRAVANO und A. PASTA, Über Chromate. (16. Januar 1908) . . .	240

### Heft 3.

Ausgegeben am 4. März 1908.

	Seite
S. ŽEMCZUŽNY und N. EFREMOW, Phosphide des Mangans. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (11. Dezember 1907) . . . . .	241
S. ŽEMCZUŽNY, S. URASOW und A. RYKOWSKOW, Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (11. Dezember 1907) . . . . .	253
S. ŽEMCZUŽNY, Die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (11. Dezember 1907) . . . . .	267
H. D. NEWTON, Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Titan. H. WÖLBLING, Zur Chemie des Schwefelstickstoffs. (23. Januar 1908) . .	281
R. LUTHER und F. POKORNÝ, Über das elektrochemische Verhalten des Silbers und seiner Oxyde. I. Mit 3 Figuren im Text. (21. Januar 1908) . . . . .	290
ARTHUR MÜLLER, Über die Herstellung von Metalloxydhydrosolen durch Anätzung (Peptisation) der Gele. (24. Januar 1908) . . . . .	311
LOTHAR WÖHLER und W. WITZMANN, Die Oxyde des Iridiums. Mit 3 Figuren im Text. (11. Dezember 1907) . . . . .	323
GUNNER JÖRGENSEN, Über einige Adsorptionserscheinungen. (28. Januar 1908) . . . . .	353
ARTHUR ROSENHEIM, Über Antimonthioglykolsäure. (24. Januar 1908) . .	359

### Heft 4.

Ausgegeben am 27. März 1908.

HENRY GEORGE DENHAM, Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats. Mit 1 Figur im Text. (18. Januar 1908) . . . . .	361
HENRY GEORGE DENHAM, Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co. Mit 3 Figuren im Text. (18. Januar 1908) . . . . .	378
HARTWIG FRANZEN, Zur Analyse hochprozentiger Gase. Mit 1 Figur im Text. (21. Januar 1908) . . . . .	395
LOTHAR WÖHLER und FRIEDR. MARTIN, Eine neue Oxydationsstufe des Palladiums. (8. Februar 1908) . . . . .	398
F. JOST, Über das Ammoniakgleichgewicht. Mit 1 Figur im Text. (25. Februar 1908) . . . . .	414
<hr/>	
Autorenregister für die Bände 55, 56, 57 . . . . .	431
Sachregister für die Bände 55, 56, 57 . . . . .	436

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 57.



**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

LVIII.

**Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen,  
Mangan und Magnesium.**

Von

R. SAHMEN.

Mit 10 Figuren im Text und 3 Tafeln.

**Einleitung.**

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen binären Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium sind im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen nach der von Herrn Professor G. TAMMANN<sup>1</sup> ausgearbeiteten Methode thermisch untersucht worden. Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch eine mikroskopische Untersuchung angeschliffener Proben der Legierungen geprüft. Da die praktische Anwendung der thermischen Analyse schon in zahlreichen Mitteilungen<sup>2</sup> aus dem Institut für anorganische Chemie eingehend beschrieben ist, will ich hier nicht näher darauf eingehen, sondern mich gleich der Besprechung der einzelnen Legierungen zuwenden.

**1. Kobalt-Kupferlegierungen.**

Die Legierungen des Kupfers mit Kobalt sind bis jetzt weder thermisch noch mikroskopisch untersucht worden.

Die von mir benutzten Ausgangsmaterialien waren elektrolytisches Kupfer und reines, nickelfreies Kobalt. Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug bei allen Versuchen 20 g. Die Metalle wurden in elektrisch geheizten Porzellanröhren, durch die trockener Wasserstoff geleitet wurde, zusammengeschmolzen. Da aber Wasserstoff bei hohen Temperaturen aufs Thermoelement einwirkt, wurde er,

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), u. folg.

nachdem alles geschmolzen war, durch Stickstoff ersetzt, hierauf das Thermoelement eingeführt und schließlich die Abkühlungs- und Erhitzungskurven in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Als Fixpunkte dienten bei der Eichung des Thermoelementes die Schmelzpunkte des Kupfers =  $1084^{\circ}$ <sup>1</sup> und des Nickels =  $1451^{\circ}$ <sup>2</sup>.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die mit  $t_a$  bezeichneten Spalten der Tabelle enthalten die Temperaturen

Tabelle 1.

Gewichtsprozent		Temperatur der Knicke			Haltepunkte			
					Temperatur			Zeitdauer
Cu	Co	$t_a$	$t_e$	$t_0$	$t_a$	$t_e$	$t_0$	$\Delta z \cdot \frac{dt}{dz}$
0	100	1493	1493	1493	Krystallisationsdauer des Co = 120			
5	95	1472	1481	1476				
10	90	1460	1461	1460				
15	85	1439	1441	1440				
20	80	1424	1438	1431	1100			11
30	70	1400	—	—	1102			21
40	60	1383	1399	1391	1097	1110	1103	37
50	50	1382	1386	1384	1104	1105	1104	61
60	40	1368	1374	1371	1101	1107	1104	67
70	30	1362	1365	1363	1105	1108	1106	93
80	20	1300	—	—	1105	1117	1111	99
90	10	1208	—	—	1109	1110	1108	129
95	5				1111	1111	1111	148
96	4				1105	1111	1108	160
98	2	1092	1095	1093				
99.5	0.5	1085	1091	1088				
100	0	1079	1089	1084	Krystallisationsdauer des Cu = 154			

der auf den Abkühlungskurven beobachteten Knicke und Haltepunkte, die mit  $t_e$  bezeichneten Spalten die auf den Erhitzungskurven gefundenen Temperaturen. Die Spalten  $t_0$  enthalten das arithmetische Mittel beider Temperaturen. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Haltezeiten ( $\Delta z$ ) wurden mit der Abkühlungsgeschwindigkeit  $\left(\frac{dt}{dz} = \text{Grad Celsius in der Sekunde}\right)$  multipliziert,

<sup>1</sup> HOLBORN und DAY, *Drudes Ann. Phys.* 2 (1900), 535.

<sup>2</sup> RUEB, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 224.

und die so korrigierten Werte wurden in die letzte Spalte der Tabelle eingetragen. Auf Grund der Tabelle wurde das Diagramm Fig. 1 gezeichnet. Die Zeitdauer der Umsetzung bei  $1110^{\circ}$  ist unten senkrecht auf der Konzentrationsachse aufgetragen.

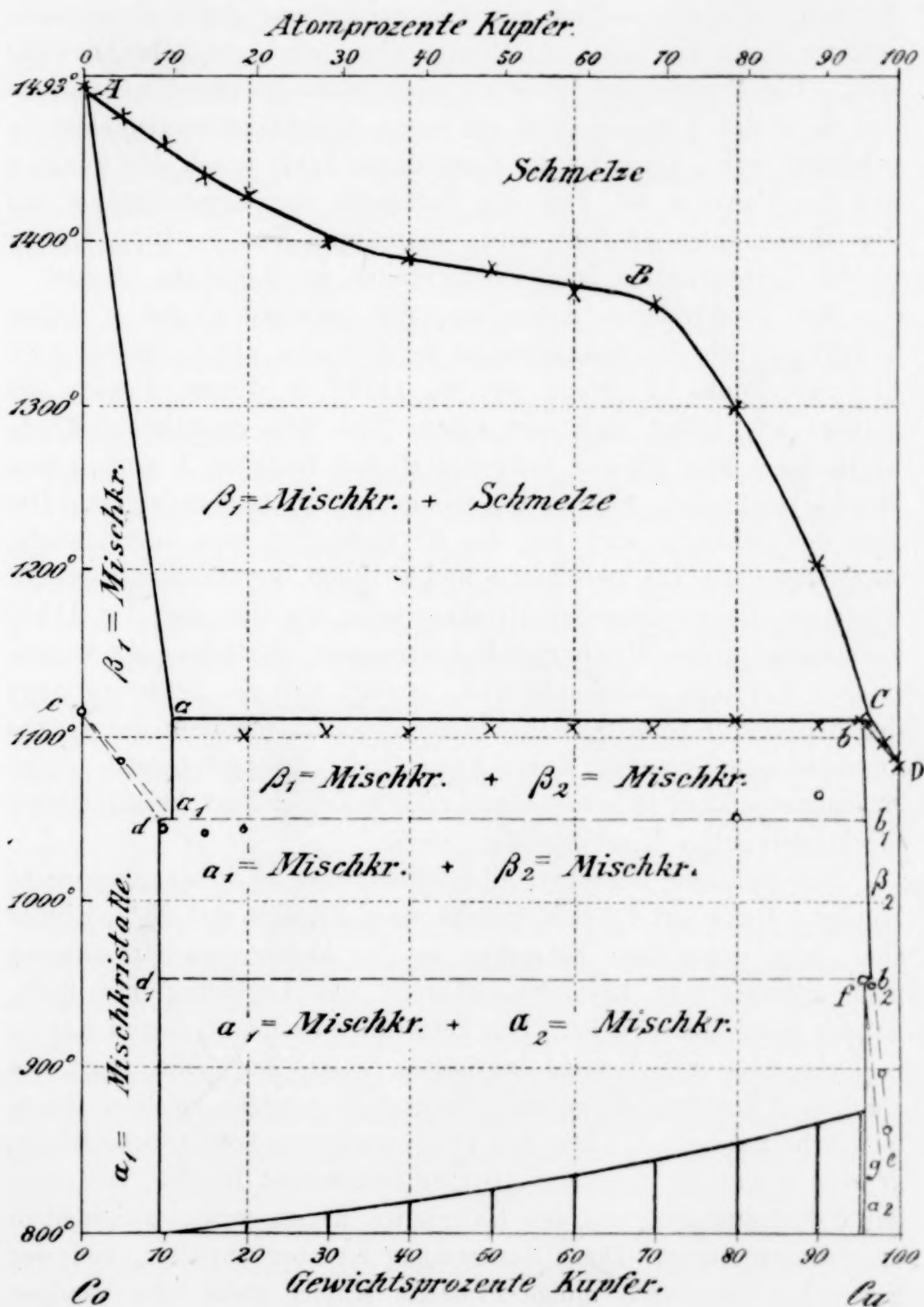


Fig. 1.



Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, krystallisieren aus Schmelzen, von 0—10% Kupfer beim Überschreiten der Kurve  $AB$ , Mischkrystalle von  $\beta$ -Kobalt mit Kupfer, die im Diagramm mit  $\beta_1$  bezeichnet sind. Die Linie  $Aa$  gibt die Zusammensetzung der Mischkrystalle an, welche mit den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die Linie  $ABC$  angegeben wird, im Gleichgewicht sind. Die Punkte der Linie  $Aa$  sind nicht bestimmt worden, da das Ende der Krystallisation auf jenen Abkühlungskurven nicht zu erkennen war. Doch ist die Lage dieser Linie durch den Punkt  $A$  und den Punkt  $a$ , bei dem die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen  $ab$  Null wird, bestimmt. Von 0—10% Kupfer ist die Krystallisation beim Überschreiten der Linie  $Aa$  beendet.

Bei kupferreichen Schmelzen, die zwischen  $a$  und  $b$  liegen, bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze auf der Kurve  $ABC$  bis zum Punkt  $C$ . Wenn sie bei  $1110^\circ$  in diesem Punkte angekommen ist, bildet sich aus einem Teil des gesättigten Mischkrystalles  $a$  und aus der Schmelze  $C$  das Endglied  $b$  einer neuen Mischkrystallreihe, die im Diagramm mit  $\beta_2$  bezeichnet ist. Der Rest der Schmelze wird bei der Krystallisation von  $b$  verbraucht. Aus Schmelzen, die zwischen  $b$  und  $C$  liegen, krystallisieren primär wiederum die kobaltreichen Mischkrystalle, die sich aber bei  $1110^\circ$  vollständig in den Mischkrystall  $b$  umsetzen. Nachdem alle kobaltreichen Krystalle verbraucht sind, bewegt sich die Schmelze längs der Kurve  $CD$  abwärts, während die Zusammensetzung der Mischkrystalle sich längs der Kurve  $bD$  ändert. Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen  $C$  und reinem Kupfer liegt, krystallisieren die kupferreichen Mischkrystalle primär.

Der gesättigte Mischkrystall  $b$  enthält etwa 95.5 Gewichtsprozent Kupfer. Denn auf der Schlifffläche eines Regulus mit 95% Kupfer sieht man unter dem Mikroskop in der kupferroten Grundmasse noch kobaltfarbige Krystalle, während die Legierung mit 96% Kupfer ganz homogen ist. Das Intervall zwischen  $CD$  und  $bD$  ist so klein, daß es sich nicht bestimmen liefs. Auch die Lage des Punktes  $C$  konnte nicht genauer festgestellt werden. Er liegt jedenfalls sehr nahe an  $b$ . Der bei  $1110^\circ$  gesättigte kobaltreiche Mischkrystall  $a$  enthält ungefähr 10 Gewichtsprozent Kupfer, wie man durch Extrapolation aus den Haltezeiten findet, worauf schon oben hingewiesen wurde. Diese Bestimmung ist aber unsicher, und der Krystall  $a$  kann auch einige Prozente Kupfer mehr oder weniger enthalten. Denn ein Fehler von einer Sekunde bei der Bestimmung

der Haltezeiten verschiebt den Punkt  $a$  schon um 2%, weil die Horizontale  $aC$  sich fast über das ganze Diagramm erstreckt, und daher von der Zeitenkurve unter einem sehr spitzen Winkel geschnitten wird.

Dafs der Punkt  $a$  nicht weit von 10% Kupfer liegen kann, geht auch aus der Struktur der Legierungen in diesem Gebiet hervor, denn auf der Schlifffläche des Regulus mit 10% Kupfer findet man bei einer 650fachen Vergrößerung kein Kupfer, während man im Regulus mit 15% Kupfer schon bei 60facher Vergrößerung sehen kann, dafs die primär ausgeschiedenen kobaltgrauen Mischkrystalle von einer dünnen kupferroten Schicht umgeben sind.

Da sowohl  $\beta$ -Kobalt<sup>1</sup> als auch Kupfer mit  $\beta$ -Nickel<sup>2</sup> eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, müssen die  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Kobalt-Kupfermischkrystalle ein und derselben krystallographischen Klasse angehören, und wir dürfen streng genommen, bei den Kobalt-Kupferlegierungen nicht von einer  $\beta_1$ -Reihe und einer  $\beta_2$ -Reihe, sondern nur von einer Mischungsreihe mit einer Lücke sprechen.

Bei der Abkühlung wandelt sich das  $\beta$ -Kobalt bekanntlich um; das bei hohen Temperaturen nicht magnetisierbare Kobalt wird magnetisierbar. Da diese Umwandlung thermisch nicht nachgewiesen werden kann, so wurde dieselbe in folgender Weise untersucht. Zwischen beide Hälften eines zersägten Regulus wurde die Lötstelle eines Thermoelementes geklemmt. Beide Drähte des Thermoelementes waren voneinander und vom Regulus durch dünne Glimmerplatten isoliert. Der Regulus wurde, damit er nicht zu schnell abkühlt, mit Asbestpapier umwickelt, darauf erhitzt, und von Zeit zu Zeit in die Nähe einer beweglichen Magnetnadel gebracht. Auf diese Weise wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher der Regulus seine Magnetisierbarkeit verliert. Um die Temperatur zu finden, bei welcher die Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung wieder auftritt, wurde der glühende Regulus so lange in der Nähe der Magnetnadel gehalten, bis er sie wieder anzog. Die Temperatur, bei welcher dieses stattfand, wurde am Galvanometer abgelesen und notiert. Die so gefundenen Temperaturen des Verlustes und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und in das Diagramm Fig. 1 eingetragen (Kurven  $ca_1b_1$  und  $d_1b_2e$ ).

Wie aus der Tabelle und dem Diagramm zu ersehen ist, sinkt die Umwandlungstemperatur der kobaltreichen Mischkrystalle mit

<sup>1</sup> W. GUERTLER und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 353.

<sup>2</sup> W. GUERTLER und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 25.



Tabelle 2.

Gewichtsprocente		Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Temperatur der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung
Cu	Co		
0	100	1120	1115
5	95	1085	1090
10	90	1045	1040
15	85	1050	1030
20	80	1045	1040
80	20	1040	1050
90	10	1070	1065
95	5	970	950
96	4	975	930
97	3	900	895
98	2	880	850

steigendem Kupfergehalt von 1115° bis auf 1050° bei einem Gehalt von 10 % Kupfer. Von hier bis 90 % Kupfer bleibt die Umwandlungstemperatur konstant. Daraus folgt, daß der bei 1050° gesättigte kobaltreiche  $\beta_2$ -Mischkrystall  $a_1$ , ebenso wie der bei 1110° gesättigte Mischkrystall  $a$  ungefähr 10 % Kupfer enthält. Die Linie  $cd$  beschreibt das Ende der magnetischen Umwandlung. Es ist klar, daß jenes Verfahren nur die Temperatur des Verschwindens der Magnetisierbarkeit zu bestimmen gestattet. Zur Feststellung eines Umwandlungsintervalles wäre eine quantitative Methode heranzuziehen.

Wie wir sahen, bestehen die Legierungen von 10—95.5 % Kupfer bei 1050° aus einem Konglomerat der gesättigten Mischkrystalle  $a_1$  und  $b_1$ . Entsprechend der plötzlichen Änderung der Konzentration der beiden gesättigten Mischkrystalle  $a_1$  und  $b_1$  ist eine diskontinuierliche Änderung der magnetischen Umwandlungstemperatur dieser beiden gesättigten Mischkrystalle zu erwarten. Diese diskontinuierliche Änderung konnte auch in der Tat nachgewiesen werden. Die Legierung mit 95 % Kupfer besteht hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkrystall  $b_1$ . Infolgedessen wurde hier die magnetische Umwandlung bei 950° gefunden. Bei 96 % Kupfer fand sie bei einer etwas niedrigeren Temperatur statt. Mit steigendem Kupfergehalt bis zu 98 % Kupfer fällt die Umwandlungstemperatur schnell ab. Die Legierung mit 99.0 % Kupfer war bei Zimmertemperatur noch magnetisierbar. Der Magnetismus war aber



so schwach, daß die Umwandlungstemperatur nicht bestimmt werden konnte. Bei 99.5 % Kupfer konnte bei Zimmertemperatur keine Magnetisierbarkeit mehr nachgewiesen werden. Der weitere Verlauf der Umwandlungskurve  $b_2e$  konnte daher nicht verfolgt werden.

Der Kurve  $b_2e$ , welche den Beginn der magnetischen Umwandlung der kupferreichen Mischkrystalle beschreibt, muß noch eine zweite Kurve  $fg$  entsprechen, durch welche das Ende dieser Umwandlung beschrieben wird. Doch auch diese Kurve kann, wie die Kurve  $cd$ , nur bei Anwendung einer quantitativen Untersuchungsmethode festgelegt werden.

Bei den Legierungen mit 90 % und weniger als 90 % Kupfer konnte die Temperatur des Verschwindens und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit der kupferreichen Mischkrystalle nicht beobachtet werden, da sie hier durch den Magnetismus der kobaltreichen Mischkrystalle verdeckt wird. Durch quantitative Methoden dürfte festzustellen sein, daß die Kurve der magnetischen Permeabilität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen von 10—95.5 % Kupfer zwei Diskontinuitätssprünge besitzt, von denen der erste bei 950° der Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles  $f$  und der zweite bei 1050° der Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles  $d$  entspricht.

Nach W. GUERTLER<sup>1</sup> kann die Konzentration des Endgliedes einer Reihe von Mischkrystallen auch aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration ermittelt werden. Bei der Konzentration, welche der Zusammensetzung des Endgliedes der Mischkrystallreihe entspricht, findet sich auf jener Kurve ein Knick. REICHARDT<sup>2</sup> hat die elektrische Leitfähigkeit der Kobalt-Kupferlegierungen bestimmt. Aus seinen Angaben ermittelte GUERTLER die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles zu etwa 95 % Kupfer, was mit den Resultaten der mikroskopischen Untersuchung, welche, wie schon oben mitgeteilt, etwa 95.5 % Kupfer ergab, gut übereinstimmt. Zwischen 0 und 10 % Kupfer hat REICHARDT keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht, so daß die Zusammensetzung des gesättigten kobaltreichen Mischkrystalles aus seinen Angaben nicht bestimmt werden kann.

REICHARDT<sup>2</sup> hat auch die Thermokräfte der Kobalt-Kupfer-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 51 (1906), 397.

<sup>2</sup> Drudes Ann. Phys. 6 (1901), 832.

legierungen gegen reines Kupfer bestimmt. Die Kurve dieser Thermokräfte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Ordinaten stellen die Thermokräfte für  $1^{\circ}\text{C}$  in Millionstel Volt dar. Die Diskontinuität bei etwa 60 % Kupfer rührt daher, daß die Thermokräfte der Legierungen mit weniger als 60 % Kupfer an gegossenen Stäben, mit mehr als 60 % Kupfer aber an gezogenen Drähten bestimmt

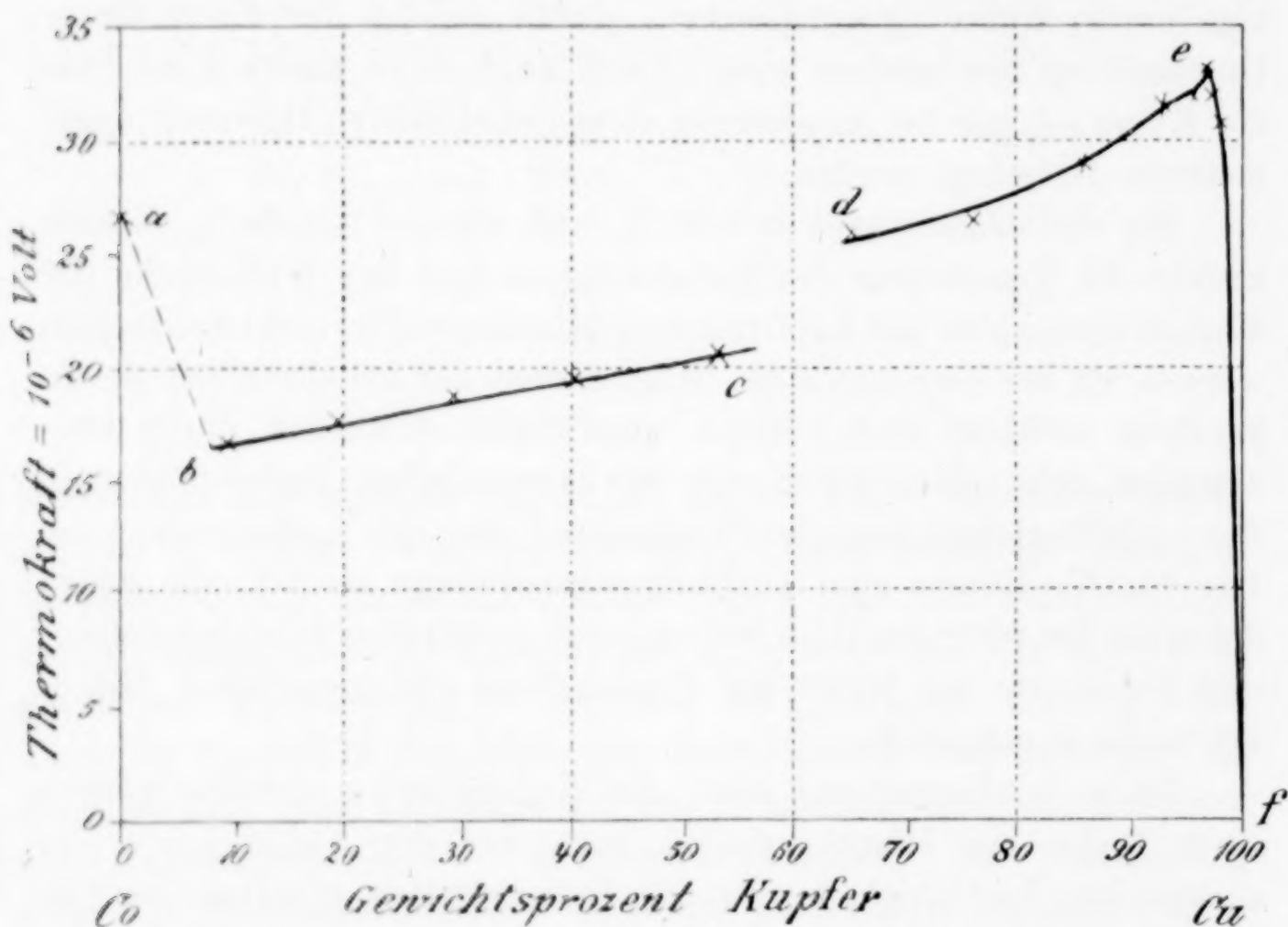


Fig. 2 (nach REICHARDT).

wurden. Das Kurvenstück  $ef$  stellt die Thermokraft der kupferreichen Mischkristalle dar und die Kurvenstücke  $ed$  und  $cb$  die Thermokräfte der Konglomerate aus den gesättigten kupfer- und kobaltreichen Mischkristallen. Das Kurvenstück  $ab$ , welches den Thermokräften der kobaltreichen Mischkristalle entspricht, ist nicht näher bestimmt. Wie man am Diagramm sieht, nimmt die Thermokraft der kupferreichen Mischkristalle mit zunehmendem Kobaltgehalt schnell zu, während die Thermokraft der Konglomerate mit wachsendem Kobaltgehalt abnimmt. Die der Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles entsprechende Spitze der Kurve  $e$  liegt bei 97 % Kupfer. Sie weicht also nur um 1–2 % von den aus der Leitfähigkeit und der Struktur ermittelten Zusammensetzungen ab.

Die Struktur der Kobalt-Kupferlegierungen sieht man auf den

Figg. 1—3 (Tafel I). Auf allen drei Bildern ist der helle, primär gebildete Bestandteil der kobaltreiche Mischkrystall. Er ist vom dunklen kupferreichen Mischkrystall umgeben, der durch eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert ist. Mit wachsendem Kupfergehalt nimmt die Menge des hellen Strukturelementes schnell ab, und in den kupferreichen Legierungen ist, wie man in Fig. 3 sieht, der kobaltreiche Mischkrystall in schönen Dendriten krystallisiert.

Die Bruchfläche der Legierungen mit 15 % und mehr Kupfer ist rot, weil beim Brechen nicht die kobaltreichen Krystalle, sondern die weniger widerstandsfähigen kupferreichen Krystalle, welche die ersteren umhüllen, zerrissen werden. Die Schlifffläche dagegen ist noch bei höherem Kupfergehalt grau. Der Schliff mit 30 % Kupfer ist mit bloßem Auge von reinem Kobalt nicht zu unterscheiden. Der Schliff mit 40 % Kupfer ist aber schon schwach rötlich. Mit weiter zunehmenden Gehalt an Kupfer geht die Farbe der Schliffflächen allmählich in die Farbe des reinen Kupfers über.

Nach der MOHSSchen Härteskala ist die Härte der kobaltreichen Mischkrystalle gleich 4 und die Härte der kupferreichen Mischkrystalle gleich 3.

## 2. Eisen-Kupferlegierungen.

Über die Legierungen des Eisens mit Kupfer gibt es eine umfangreiche Literatur. Da aber in fast allen älteren Arbeiten nicht grössere Konzentrationsgebiete, sondern nur einzelne Legierungen von einer bestimmten Zusammensetzung beschrieben wurden, und außerdem gewöhnlich nichts über den Kohlenstoffgehalt des Eisens gesagt ist, sind sie für uns nicht von Interesse. Ich will sie daher nicht alle besprechen, sondern verweise nur auf die Zusammenstellung der Literatur bei I. E. STEAD.<sup>1</sup>

Von den älteren Autoren möchte ich nur D. MUSHET<sup>2</sup> erwähnen. Dieser beobachtete schon 1835, daß die Löslichkeit des Kupfers im geschmolzenen Eisen durch Kohlenstoff stark herabgesetzt wird. Nach seinen Mitteilungen löst geschmolzenes kohlenstoffarmes Schmiedeeisen mehr als die gleiche Gewichtsmenge Kupfer; geschmolzener Stahl und weißes Gufseisen lösen ungefähr  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichtes an Kupfer, und in grauem Gufseisen ist Kupfer ganz

<sup>1</sup> *Bull. Soc. Encourag. Industr.* 102 (1902), 266; *Engineering* 72 (1901), 851.

<sup>2</sup> *Philos. Magas.* [3] 6 (1835), 81.



unlöslich. MUSHET kam zu diesen Resultaten bei einer makroskopischen Besichtigung der Bruchflächen seiner Legierungen. Schliffflächen hat er nicht untersucht.

Die ersten umfassenderen mikroskopischen Untersuchungen stammen von I. E. STEAD<sup>1</sup> und V. O. PFEIFFER.<sup>2</sup>

STEAD stellte seine Legierungen aus Eisenproben mit 99.5 % Eisen, 0.3 % Mangan, 0.035 % Kohlenstoff und geringen Beimengungen von Silicium, Schwefel, Phosphor und Kupfer dar. Nach STEAD sind geschmolzenes Kupfer und Eisen in allen Verhältnissen mischbar. Eine Schichtenbildung hat er nicht beobachtet. Die Legierungen mit weniger als 2.73 % Eisen bestehen aus homogenen Mischkrystallen; Legierungen mit 2.73—92 % Eisen — aus eisenfarbigen Mischkrystallen, die vom kupferfarbigen gesättigten Mischkrystall mit 2.73 % Eisen umgeben sind. Die Legierungen mit mehr als 92 % Eisen enthalten nur eisenfarbige Mischkrystalle und kein freies Kupfer. Schmelz- und Umwandlungspunkte hat STEAD nicht bestimmt. Außerdem fand er, ebenso wie MUSHET, daß ein Zusatz von Kohlenstoff die Löslichkeit von Kupfer in Eisen herabsetzt.

PFEIFFER benutzte als Ausgangsmaterial für seine Legierungen schwedisches Nageleisen mit 0.037 % Kohlenstoff und ganz geringen Beimengungen von Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel. Er untersuchte Legierungen mit 0.5—35 % Kupfer. Auf der ungeätzten Schlifffläche einer langsam gekühlten Probe mit 0.5 % Kupfer fand er bei 1500facher Vergrößerung noch freies Kupfer. Daraus schloß er, daß  $\alpha$ -Eisen mit Kupfer keine Mischkrystalle bildet. Ferner nimmt er an, daß die Kupferkörner in schnell gekühlten Proben regelmäfsig nach den krystallographischen Achsen des reinen Eisens angeordnet sein müßten, falls Mischkrystallbildung zwischen  $\gamma$ -Eisen und Kupfer besteht. Da er aber die Kupferkörner auf den Schliffflächen der schnell gekühlten Proben unregelmäfsig verteilt fand, glaubt der Verfasser, daß  $\gamma$ -Eisen und Kupfer keine Mischkrystalle bilden. Aus dem Umstande, daß die Kupferausscheidungen immer kreisrund sind, und der Schmelzpunkt des Eisens durch Kupfer angeblich nicht erniedrigt wird, folgerte PFEIFFER, daß Kupfer im geschmolzenen Eisen nicht gelöst, sondern nur suspendiert wird. Daß PFEIFFER keine Erniedrigung des Eisenschmelzpunktes durch

<sup>1</sup> S. Anm. 1 auf S. 9.

<sup>2</sup> *Metallurgie* 3 (1906), 281.

Kupferzusatz gefunden hat, ist auffallend, da nach meinen Beobachtungen, wie hier vorausgeschickt werden mag, des Schmelzpunkts des Eisens durch 35 % Kupfer bereits um 100° erniedrigt wird.

Um die Widersprüche zwischen STEADS und PFEIFFERS Ansichten aufzuklären, unternahm ich die Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes auf Grund einer thermischen, mikroskopischen und magnetischen Untersuchung.

Als Ausgangsmaterialien dienten elektrolytisches Kupfer und KRUPPSches Flusseisen, welches nach einer in den KRUPPSchen Werken ausgeführten Analyse folgende Beimengungen enthielt:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 0.07\%, \\ \text{Si} &= 0.06\%, \\ \text{Mn} &= 0.10\%, \\ \text{P} &< 0.01\%, \\ \text{S} &= 0.019\%, \\ \text{Cu} &= 0.015\%. \end{aligned}$$

Die abzuwiegenden Mengen beider Komponenten wurden so berechnet, daß die Summe ihrer Volumina 2.9 ccm betrug. Die Metalle wurden im elektrischen Ofen in einem Porzellanrohr zusammengeschmolzen. Über die Schmelze wurde langsam trockener Stickstoff geleitet. Die Schmelze wurde jedesmal 20—40° über dem Schmelzpunkt des Eisens erhitzt und mit einem Porzellanstabe gerührt. Darauf wurde die Abkühlungskurve aufgenommen. Eine Impfung wurde dadurch erzielt, daß der Porzellanrührer in den kälteren Teil des Schmelzrohres hinaufgezogen und im geeigneten Augenblick wieder in die Schmelze getaucht wurde. Bei den mit Impfung aufgenommenen Abkühlungskurven betrug die Unterkühlung nie mehr als 15°, während die Schmelze ohne Impfung bis 40° unterkühlt werden konnte.

Durch Impfung und langsame Abkühlung wurde erreicht, daß der Unterschied zwischen den auf den Abkühlungskurven gefundenen Krystallisationstemperaturen und den auf den Erhitzungskurven beobachteten Schmelzpunkten gewöhnlich nur 1—5° betrug. Nur selten erreichte die Differenz 10—12°. Trotzdem sind in die Tabelle 3 nur die aus den Abkühlungskurven ermittelten Werte aufgenommen, weil bei einigen Versuchen das Ende der Schmelzung auf den Erhitzungskurven nicht scharf ausgeprägt war.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zur Korrektur des Thermoelementes wurden hier und bei den Mangan-

Tabelle 3.

Gewichtsprocente		Beginn der Krystallisation		Haltepunkt	
Cu	Fe	Temperatur	$\frac{\Delta z}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$	Temperatur	$\frac{\Delta z}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$
0	100	1532	5.1		
1.0	99.0	1531			
2.5	97.5	1518			
5.1	94.9	1506			
9.9	90.1	1490			
15.0	85.0	1481		1097	0.15
20.0	80.0	1460			
20.3	79.7	1452		1095	0.5
29.1	70.9	1441		1085	1.1
40.7	59.3	1435		1103	1.6
50.4	49.6	1431		1098	2.2
59.0	41.0	1427		1099	2.4
70.0	30.0	1425		1105	3.1
79.9	20.1	1375		1100	3.5
89.6	10.4	—		1105	4.2
97.0	3.0			1095	4.6
97.5	2.5	1092			
98.0	2.0	1096			
98.7	1.3	1090			
100	0	1084	5.1		

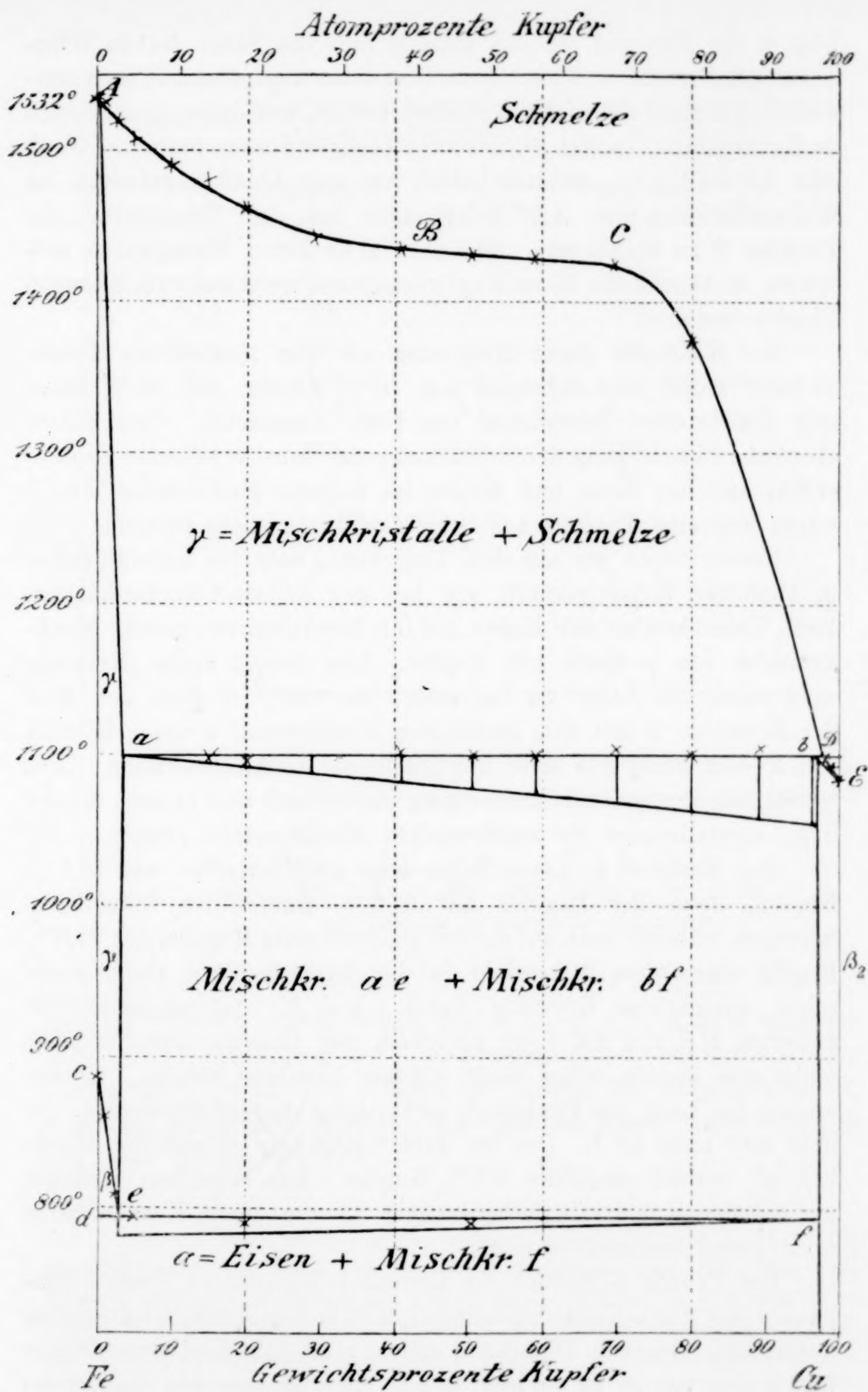
Die auf den Abkühlungskurven bei 1100° beobachteten Haltezeiten (ausgedrückt in Sekunden) wurden mit der Abkühlungsgeschwindigkeit (Grad Celsius in der Sekunde) multipliziert und durch das Gewicht des Regulus (in Gramm) dividiert. Die derart korrigierten Haltezeiten sind in der letzten Spalte der Tabelle 3 enthalten.

Nach den Daten der Tabelle 3 ist das Diagramm Fig. 3 gezeichnet, welches dem Diagramm der Kobalt-Kupferlegierungen auffallend ähnlich ist.

Aus dem Diagramm ersehen wir zunächst, daß geschmolzenes Eisen und Kupfer in allen Verhältnissen mischbar sind, da die Krystallisationskurve *ABCD* keinen horizontalen Teil aufweist. Es

Kupfer- und Magnesium-Kupferlegierungen außer den Schmelzpunkten des Nickels und Kupfers noch die Schmelzpunkte des Antimons = 630.5° und des Bleis = 326.9° benutzt.





könnte der Einwand erhoben werden, daß das Stück  $BC$  in Wirklichkeit horizontal verläuft, die im Diagramm angegebene Temperaturerniedrigung auf Beobachtungsfehlern beruht, und daher die Schmelze im Konzentrationsgebiet  $BC$  aus zwei flüssigen Phasen besteht. Wenn dies der Fall wäre, müßten jedoch auf den Abkühlungskurven im Konzentrationsgebiet  $AB$  Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes  $B$  zu finden sein. Da dort aber keine Haltepunkte auftraten, so können die Eisen-Kupferschmelzen nicht aus zwei flüssigen Phasen bestehen.

Zur Kontrolle dieser Folgerung aus der thermischen Untersuchung wurde eine Schmelze aus 51% Kupfer und 49% Eisen eine Stunde einer Temperatur von  $1580^{\circ}$  ausgesetzt. Eine mikroskopische Besichtigung der Schlifffläche des dabei erhaltenen Regulus ergab, daß das Eisen und Kupfer im Regulus gleichmäßig verteilt waren und eine Tendenz zur Schichtenbildung nicht bestand.

Ferner sehen wir aus dem Diagramm, daß die Krystallisation in ähnlicher Weise verläuft wie bei den Kobalt-Kupferschmelzen. Beim Überschreiten der Kurve  $ABCD$  krystallisieren primär Mischkrystalle von  $\gamma$ -Eisen mit Kupfer. Das Gebiet dieser Krystalle wird durch die Linie  $Aa$  begrenzt. Bei  $1100^{\circ}$  reagiert der Rest der Schmelze  $D$  mit dem gesättigten Mischkrystall  $a$  unter Bildung von  $b$ , dem Endgliede einer kupferreichen Mischkrystallreihe. Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen  $D$  und reinem Kupfer liegt, krystallisieren die kupferreichen Mischkrystalle primär.

Das Endglied  $b$  dieser Reihe liegt zwischen 97.0 und 97.5% Kupfer, denn der Regulus mit 97.5% Kupfer ist vollkommen homogen, während man auf der Schlifffläche eines Regulus mit 97.0% Kupfer unter dem Mikroskop in der kupferfarbigen Grundmasse schon eisenfarbige Krystalle findet. Das Krystallisationsintervall zwischen  $DE$  und  $bE$  liegt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler und konnte daher nicht genauer bestimmt werden. Ebenso konnte die Lage des Punktes  $D$  nicht sicher festgestellt werden. Er liegt sehr nahe an  $b$ . Der bei  $1100^{\circ}$  gesättigte eisenreiche Mischkrystall enthält ungefähr 3.5% Kupfer. Aus denselben Gründen wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen konnte seine Konzentration nicht genau bestimmt werden.

Die Tabelle 4 enthält die thermisch bestimmten Uwandlungspunkte der Eisen-Kupferlegierungen, und in Fig. 4 sind sie graphisch dargestellt. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die Umwandlungstemperatur von  $\gamma$ - in  $\beta$ -Eisen durch einen Zusatz von Kupfer er-

Tabelle 4.

Gewichtsprocente		Umwandlung in unmittelbar gekühlten Schmelzen		Umwandlung nach Erhitzung auf 900—1000°	
Cu	Fe	Temperatur	$\frac{\Delta x}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$	Temperatur	$\frac{\Delta x}{m} \cdot \frac{dt}{dz}$
0	100	878	0.7	888	0.6
1.0	99.0	833	—	860	—
2.5	97.5	764	—	809	—
5.1	94.9	723	0.7	793	1.2
9.9	90.1	716	2.0	nicht gesucht	
15.0	85.0	717	2.1	"	
20.0	80.0	706	1.6	788	1.3
50.4	49.6	711	1.3	790	0.5

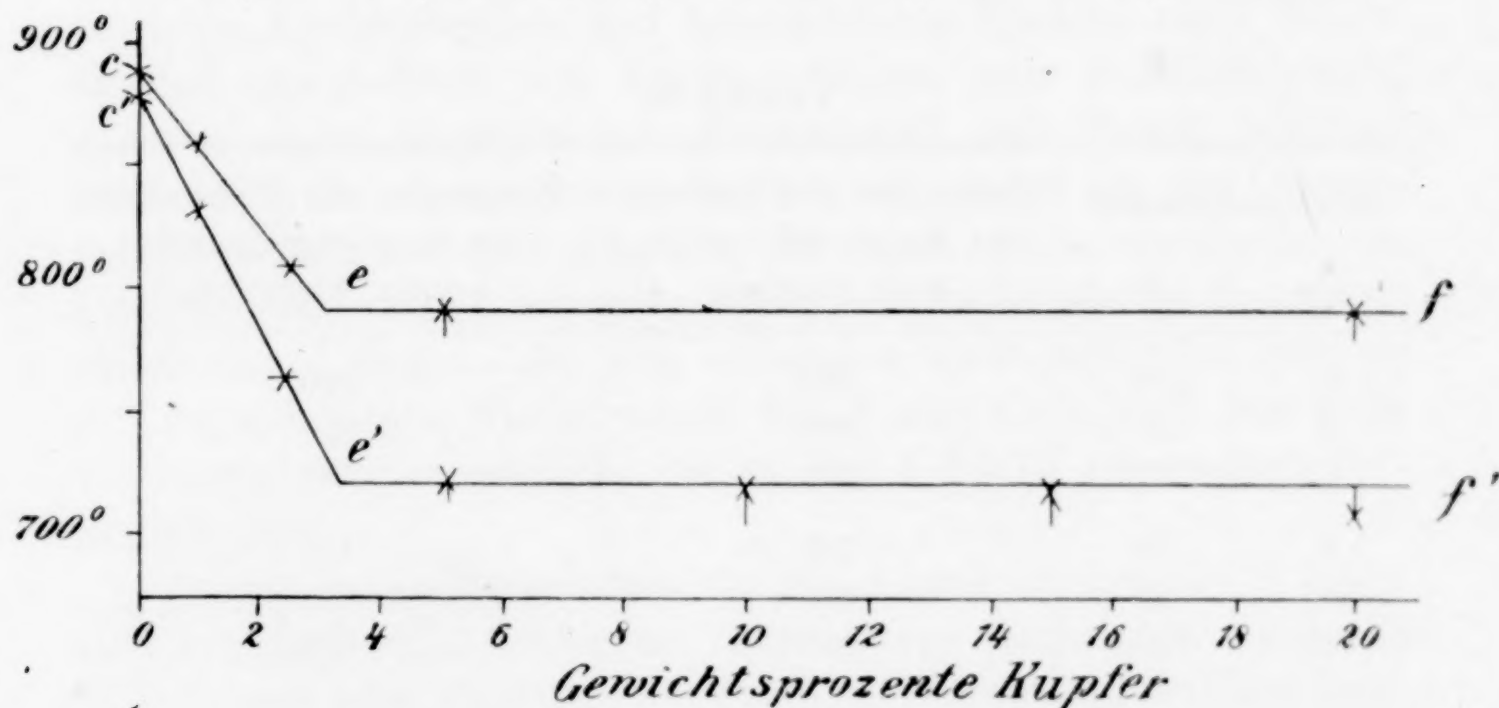


Fig. 4.

niedrigt und bei einem Gehalt von 3, 2—3, 4 % Kupfer konstant wird. Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur durch Kupfer beweist ganz sicher, daß  $\gamma$ -Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet, und daß PFEIFFERS<sup>1</sup> Ansicht, daß Eisen mit Kupfer nicht isomorph sei, nicht richtig ist.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> l. c. S. 10.

<sup>2</sup> Daß die Umwandlungstemperatur von  $\gamma$ -Eisen in  $\beta$ -Eisen durch Kupfer erniedrigt wird, hat schon OSMOND beobachtet (*Compt. rend.* 110 (1890), 242). Er sagt, daß in zwei Proben mit 4.44 % Kupfer und 0.10 % Kohlenstoff und mit 4.1 % Kupfer und 0.183 % Kohlenstoff der Umwandlungspunkt von  $\gamma$ - in  $\beta$ -Eisen so weit erniedrigt werde, daß er mit dem Umwandlungspunkt von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen zusammenfalle. Da er aber nicht angibt, wie weit der Umwand-



Die Umwandlungstemperatur hängt von der Art der Abkühlung ab. Wird der Regulus unmittelbar nach der Krystallisation der Schmelze weiter abgekühlt, so tritt die Umwandlung erst  $720^{\circ}$  mit Unterkühlung ein. (Kurve  $c'e'f'$  in Fig. 4). Wird dagegen der Regulus, nachdem er sich schon einmal umgewandelt hat, auf  $900$  bis  $1000^{\circ}$  erhitzt, so findet die Umwandlung schon bei  $790^{\circ}$  statt. ( $cef$  in Fig. 4.) Diese Umwandlung findet nach wiederholtem Erhitzen immer wieder bei derselben Temperatur statt. Ins Diagramm Fig. 3 ist nur die obere Umwandlungskurve aufgenommen.

Da die Umwandlungswärme von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen klein ist, konnte diese Umwandlung thermisch nicht gefunden werden, dagegen konnte sie magnetisch bestimmt werden. Es wurde dieselbe Untersuchungsmethode angewandt wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen. Die Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Wie aus der

Tabelle 5.

Gewichtsprocente		Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Temperatur der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung
Cu	Fe		
0	100	840	800
1	99	800	800
2.5	97.5	795	790
5	95	790	790
20	80	805	795
40.7	59.3	800	785

Tabelle zu ersehen ist, wird die Temperatur der Umwandlung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen durch Kupfer nicht nachweislich beeinflusst. Es ist daher wahrscheinlich, daß  $\alpha$ -Eisen mit Kupfer keine Mischkrystalle bildet. Hiermit stimmt die Beobachtung PFEIFFERS<sup>1</sup> überein, der,

lungspunkt in seiner dritten Probe, die 0.847% Kupfer und 0.102% Kohlenstoff enthielt, erniedrigt war, läßt sich aus seinen Angaben die Zusammensetzung des gesättigten  $\gamma$ -Mischkrystalls nicht ermitteln.

Ferner hat PIERRE BREUIL (*Compt. rend.* **142** (1906), 1421), die Umwandlungstemperatur einer Reihe von Eisen-Kupferlegierungen, die 0.1—0.17% Kohlenstoff und 0.2—0.3% Silicium enthielten, bestimmt. Trägt man seine Daten in ein Diagramm ein, so erhält man ganz regellos verlaufende Kurven, die sich nicht ungezwungen erklären lassen. Es ist anzunehmen, daß die Umwandlungen bei ihm zum Teil unter Verzögerung stattgefunden haben.

<sup>1</sup> l. c. S. 10.

wie schon erwähnt, noch bei 0.5 % Kupfer bei 1500facher Vergrößerung freies Kupfer sehen konnte.<sup>1</sup>

Leider liefs die magnetische Umwandlungstemperatur sich nicht so genau bestimmen, dafs man entscheiden kann, ob die Umwandlungstemperatur von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen ( $d$  in Fig. 3) höher oder tiefer liegt als die Spaltungstemperatur  $e$  des gesättigten eisenreichen Mischkrystalles. Denn der Mittelwert aus allen Bestimmungen der magnetischen Umwandlungstemperatur ist  $795^\circ$ , und die thermisch gefundene Spaltungstemperatur des Mischkrystalles  $e$  ist  $791^\circ$ . Die Differenz ist also kleiner als die Versuchsfehler bei der Bestimmung der Temperatur der magnetischen Umwandlung. Das Diagramm Fig. 3 mußte daher so gezeichnet werden, als ob die Umwandlungspunkte  $d$  und  $e$  bei ein und derselben Temperatur liegen, obgleich dieses der Phasenregel widerspricht; denn wir haben nach Fig. 3 in einem Zweistoffsystem fünf koexistierende Phasen: einen Mischkrystall von  $\gamma$ -Eisen mit Kupfer,  $\beta$ -Eisen (oder  $\beta$ -Mischkrystall),  $\alpha$ -Eisen, einem kupferreichen Mischkrystall und Dampf, während bekanntlich in einem Zweistoffsystem nie mehr als vier Phasen nebeneinander bestehen können. Es muß daher notwendig der Umwandlungspunkt  $d$  entweder höher oder tiefer als die Spaltungstemperatur  $e$  liegen. Da sich außerdem nicht feststellen liefs, ob  $\beta$ -Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet oder nicht, sind hier sechs Umwandlungstypen möglich, die in Fig. 5 I—VI schematisch dargestellt sind.

In allen sechs Diagrammen der Fig. 5 sind die Gebiete, in denen nur eine Krystallart vorkommt, durch einen Buchstaben, und die Gebiete mit zwei Krystallarten durch zwei Buchstaben bezeichnet. Es sind bezeichnet: das  $\alpha$ -Eisen durch  $\alpha$ , das  $\beta$ -Eisen durch  $\beta$ , die Mischkrystalle von  $\beta$ -Eisen mit Kupfer durch  $\beta_1$ , die Mischkrystalle von Kupfer mit Eisen durch Cu und die Mischkrystalle von  $\gamma$ -Eisen mit Kupfer durch  $\gamma$ .

Die Figuren 5, I, II und III stellen die Fälle dar, die möglich sind, wenn die Umwandlungstemperatur  $d$  von  $\beta$ -Eisen in  $\alpha$ -Eisen höher liegt als die Spaltungstemperatur  $e$  des gesättigten eisenreichen Mischkrystalles. In Fig. 5, I bildet  $\beta$ -Eisen keine Mischkrystalle mit Kupfer, in Fig. 5 II und III dagegen wohl. Wenn die

<sup>1</sup> Mit der stärksten, mir zur Verfügung stehenden Vergrößerung (650 fach) konnte ich ein kupferfarbiges Strukturelement noch bei einer Legierung mit 10 % Kupfer sehen, bei 5 % Kupfer aber nicht mehr.

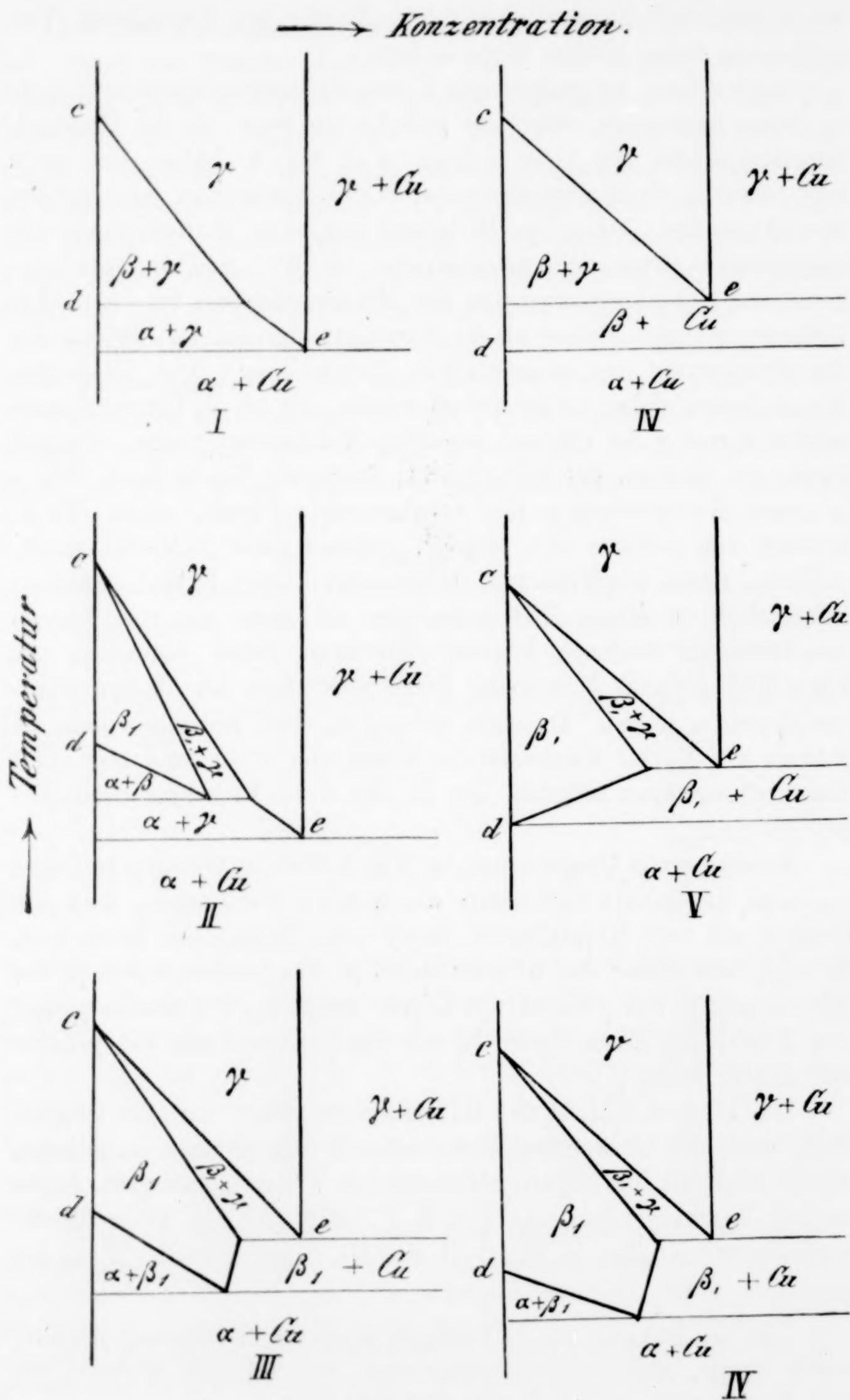


Fig. 5.



Umwandlungstemperatur  $d$  tiefer liegt als die Spaltungstemperatur  $e$ , können die Zustandsfelder eine der in Fig. 5, IV, V oder VI gezeichneten Lagen einnehmen. In Fig. 5 IV treten keine  $\beta_1$ -Mischkrystalle auf, in Fig. 5 V u. VI ist angenommen, daß  $\beta$ -Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet.

Die Legierung mit 98.7 % Kupfer war bei Zimmertemperatur magnetisierbar, die Legierung mit 99.0 % Kupfer dagegen nicht. Aber auch die Legierungen mit 97.5 % Kupfer waren so schwach magnetisch, daß die Umwandlungskurve der magnetisierbaren kupferreichen Mischkrystalle in nicht magnetisierbare nicht bestimmt werden konnte.

Die Struktur der Eisen-Kupferlegierungen ist auf den Abbildungen 4—6 auf Tafel I zu sehen. Auf allen drei Bildern ist das helle Strukturelement  $\alpha$ -Eisen, welches aus den primär ausgeschiedenen eisenreichen Mischkrystallen entstanden ist. Die Eisenkrystalle sind von kupferreichen Mischkrystallen umgeben, welche durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dunkel geätzt sind. Ähnlich wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen, ist in den kupferreichen Eisen-Kupferlegierungen die Anordnung der primär ausgeschiedenen Krystalle auffallend regelmäfsig.

Die Farbe der Schliffflächen der Eisen-Kupferlegierungen geht mit zunehmendem Eisengehalt allmählich von der Kupferfarbe zur Farbe des Eisens über. Die Schlifffläche einer Legierung mit 10 % Eisen ist mit bloßem Auge kaum von Kupfer zu unterscheiden, die Legierung mit 20 % Eisen ist schon etwas grau. Die Legierung mit 50 % Eisen ist schon fast eisenfarbig; sie hat nur noch einen schwachen rötlichen Schimmer. Bei 60 % Eisen sieht man den rötlichen Schimmer nur, wenn man sehr aufmerksam beobachtet, und die Schlifffläche einer Legierung mit 70 % Eisen kann man mit bloßem Auge nicht mehr von reinem Eisen unterscheiden.

Die Bruchfläche einer Legierung mit 85 % Eisen ist rot, weil, ebenso wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen, beim Bruch immer die roten kupferreichen Mischkrystalle, welche die Eisenkrystalle umhüllen, zerreißen.

Nach LIPIN<sup>1</sup> wird die Zugfestigkeit des Eisens durch Kupfer gesteigert. Nach seinen Angaben beträgt sie bei gewalzten Stäben aus Flußeisen mit 0.1 % Kohlenstoff 41.0 kg auf 1 qmm, und wird durch Zusatz von 3.5 % Kupfer auf 68.3 kg erhöht. Näheres

<sup>1</sup> *Stahl u. Eisen* 1900, 536 u. 583.

über den Einfluß des Kupfers auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens findet sich in den Handbüchern der Eisenhüttenkunde.<sup>1</sup>

### 3. Mangan-Kupferlegierungen.

A. E. LEWIS<sup>2</sup> hat die Mangan-Kupferlegierungen mikroskopisch und thermisch untersucht. Nach seiner Beschreibung der Struktur müßte man annehmen, daß Mangan und Kupfer zwei Reihen von Mischkrystallen bilden und die Mischungslücke sich ungefähr von 20—95 % Kupfer erstreckt. Die eutektische Legierung soll 53.39 % Kupfer enthalten. Die von ihm bestimmten Temperaturen, bei denen eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit eintritt, sind im Diagramm Fig. 6 durch Kreise bezeichnet. Da diese Temperaturen aber ganz unregelmäßig im Diagramm verteilt sind, und daher aus ihnen keine Schlüsse auf den Verlauf der Krystallisation gezogen werden können, und LEWIS dieses selbst auch gar nicht versucht hat, so war eine Nachprüfung seiner Angaben wünschenswert. Es ergaben sich dabei ganz andere Resultate.

Während ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschien eine kurze Mitteilung von S. F. SHEMTSCHUSHNY, T. T. URASOW und A. E. RYKOWSKI<sup>3</sup> über die Mangan-Kupferlegierungen. Nach dieser Mitteilung bilden Kupfer und Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktsminimum bei 868° und 66,5 Atomprozent oder 69,7 Gewichtsprozent Kupfer. Die von ihnen angegebenen Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, die im Diagramm Fig. 6 durch Punkte dargestellt sind, stimmen recht gut mit den von mir beobachteten Temperaturen überein, welche in Fig. 6 durch Kreuze bezeichnet sind. Am größten ist die Differenz bei den Legierungen mit mehr als 90 % Mangan. Den Schmelzpunkt des Mangans geben die Verfasser um 45° höher an, was daher rühren mag, daß sie zur Eichung ihres Thermo-elementes Nickel benutzt und dessen Schmelzpunkt nach HOLBORN und DAY<sup>4</sup> gleich 1484° gesetzt haben, während er von mir, wie schon oben erwähnt, zu 1451°<sup>5</sup> angenommen wurde. Da die Ver-

<sup>1</sup> A. LEDEBUR, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 4. Aufl., Leipzig 1903, 1. Abteilg., S. 349. — HANS Freiherr von JÜPTNER, Grundzüge der Siderologie, II. Teil, Leipzig 1901, S. 236 u. 272. — HERMANN WEDDING, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., Braunschweig 1891—96, Bd. I, S. 326.

<sup>2</sup> Journ. Soc. Chem. Industr. 21 (1902), 842.

<sup>3</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38 (St. Petersburg. 1906), 1050.

<sup>4</sup> Drudes Ann. Phys. 2 (1900), 535.

<sup>5</sup> RUER, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 224.



fasser aber über die Mikrostruktur der Mangan-Kupferlegierungen weiter nichts mitteilen, als dafs sie die Annahme einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen bestätigt, so scheint mir eine Veröffentlichung meiner Beobachtungen nicht überflüssig zu sein,

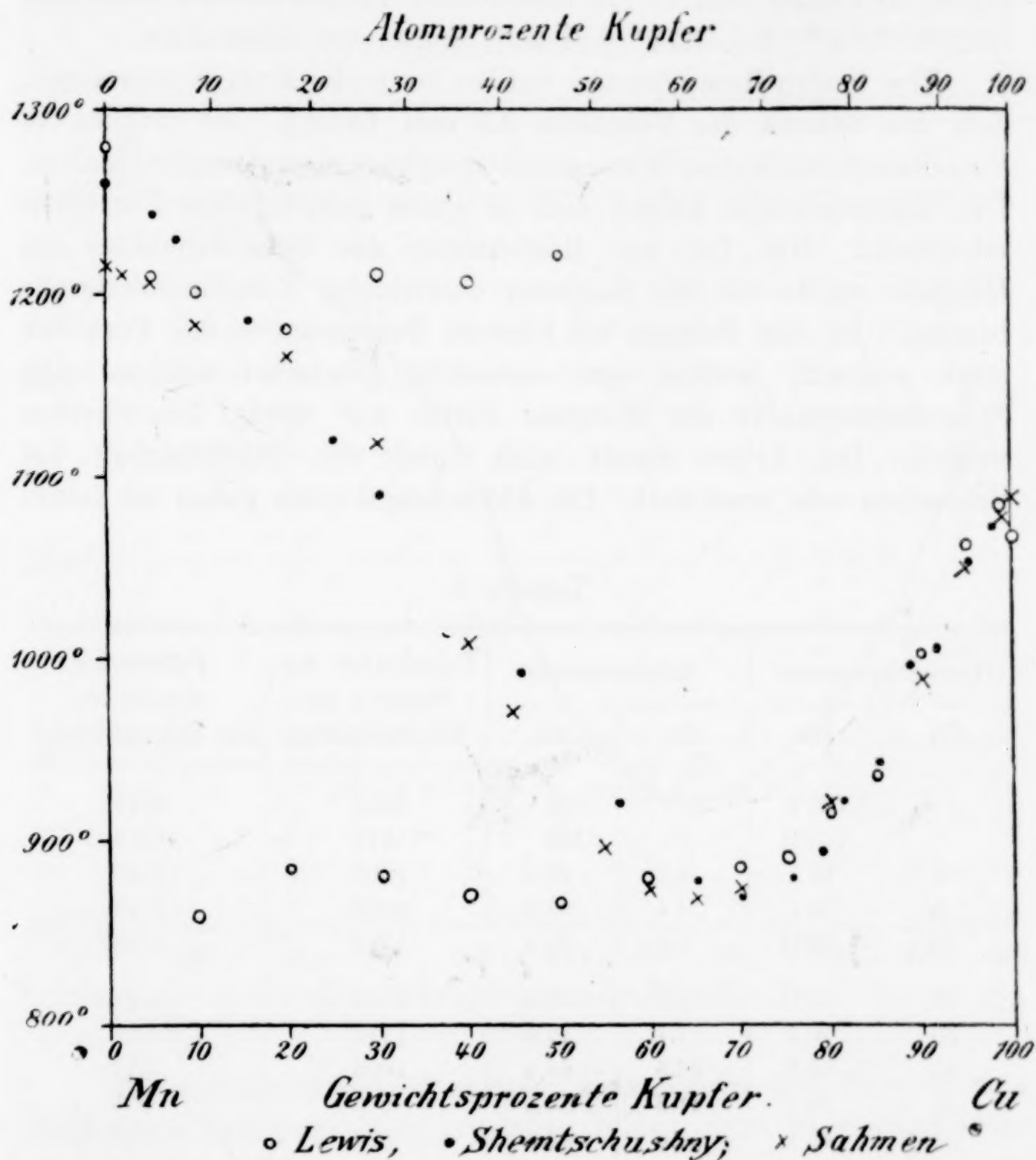


Fig. 6.

weil gerade die Struktur der Mangan-Kupferlegierungen interessant ist. Es läßt sich an ihnen sehr schön verfolgen, wie die bei schneller Abkühlung inhomogen ausgeschiedenen Mischkrystalle durch andauerndes Erhitzen allmählich homogenisiert werden können.

Als Ausgangsmaterial dienten mir elektrolytisches Kupfer und zwei Sorten Mangan. Das eine Mangan (in Tabelle 6 mit I be-



zeichnet) war ein käufliches Präparat und enthielt nach einer von Herrn R. S. WILLIAMS in unserem Institut ausgeführtem Analyse 0.62 % Fe, 0.15 % Si und kleine Mengen Schwefel. Das andere Mangan (in Tabelle 6 mit II bezeichnet) war aus käuflichen Manganoxyduloxyd nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren dargestellt und enthielt 0.74 % Fe, 1.14 % Si und Spuren von Aluminium.

Von beiden Komponenten wurden so große Mengen abgewogen, daß die Summe der Volumina 2.8 ccm betrug. Sie wurden in Porzellanröhren in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Das Thermoelement befand sich in einem gewöhnlichen Porzellanschutzhrohr. Nur bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Mangans wurde ein mit Magnesia umkleidetes Porzellanschutzhrohr benutzt. Da das Mangan bei höheren Temperaturen das Porzellan stark angreift, mußte sehr vorsichtig gearbeitet werden. Die Schmelztemperatur des Mangans durfte nur wenig überschritten werden. Die Arbeit wurde auch durch die Zähflüssigkeit der Schmelzen sehr erschwert. Die Abkühlungskurven gaben oft keinen

Tabelle 6.

Gewichtsprocente		Atomprocente		Temperatur des Beginns der Krystallisation	Temperatur des Endes der Krystallisation
Cu	Mn	Cu	Mn		
—	100 I	—	100	1214	1214
—	100 II	—	100	1218	1218
2	98 I	1.7	98.3	1209	1190
5	95 I	4.4	95.6	1206	1143
10	90 II	8.8	91.2	1182	1148?
20	80 II	17.8	82.2	1165	?
30	70 I	27.1	72.9	1117	874
40	60 I	36.6	63.4	1008	872
45	55 I	41.5	58.5	970	875
55	45 I	51.4	48.6	894	871
60	40 I	56.5	43.5	873	867
65	35 II	61.7	38.3	866	866
70	30 I	66.9	33.1	873	873
80	20 I	77.6	22.4	918	889
90	10 I	88.6	11.4	986	957
95	5 I	94.3	5.7	1047	1011
99	1 I	98.8	1.2	1074	1061
100	—	100	—	1084	1084

deutlichen Knick. Eine Besichtigung des Regulus zeigte dann jedesmal, daß die Schmelze nicht zusammengefließen war, und das Thermoelement sich in einem Hohlraum befunden hatte. Der Regulus mußte daher oft umgeschmolzen und die Abkühlungskurve zum zweiten Mal aufgenommen werden.

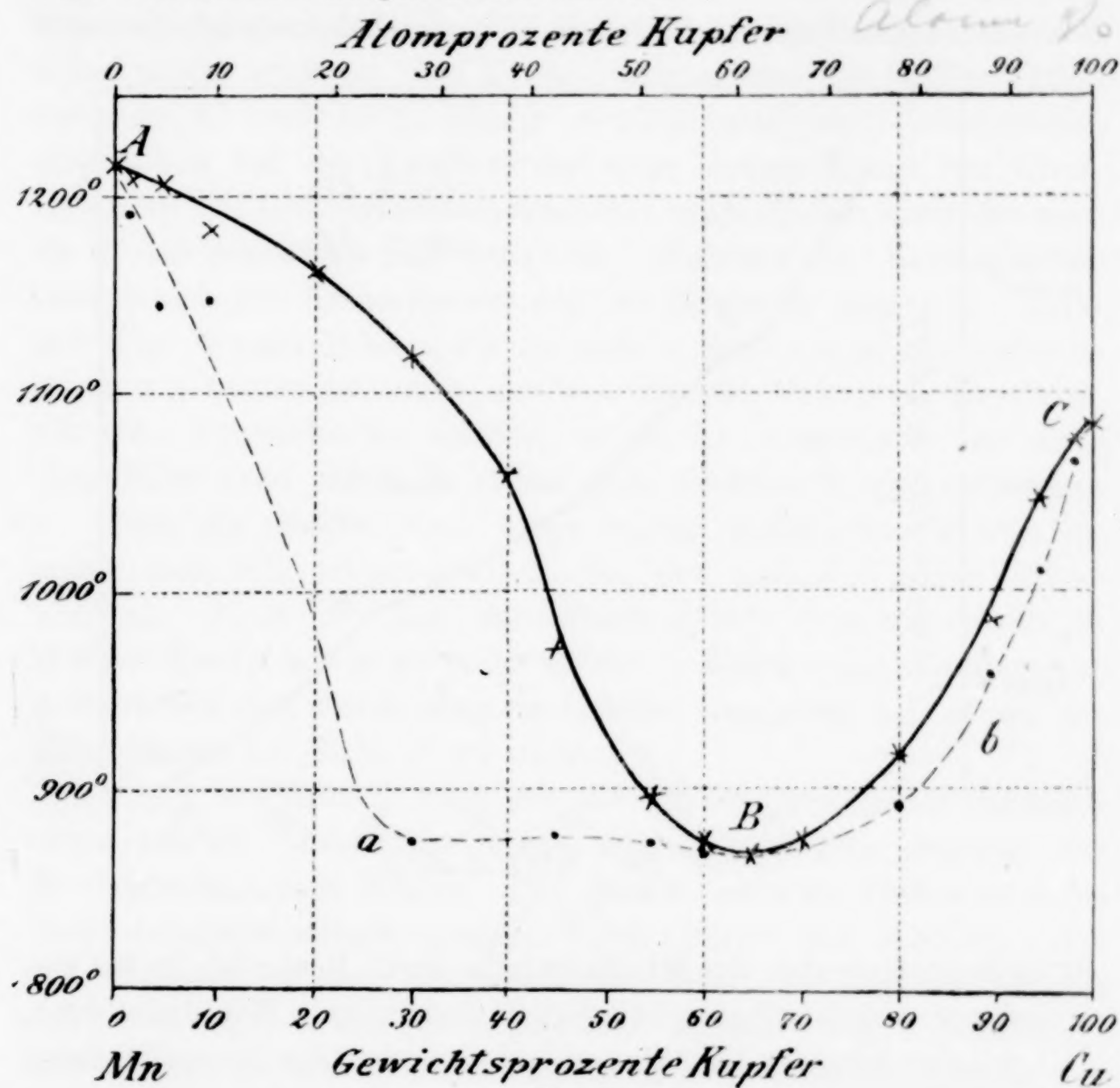


Fig. 7.

Die Abkühlungskurven zeigten, daß Kupfer und Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, denn es wurden keine eutektischen Haltepunkte, sondern Krystallisationsintervalle, auf denen Anfang und Ende der Krystallisation recht deutlich ausgeprägt waren, gefunden. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Temperaturen des Beginnes und des Endes der Krystallisation sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, und nach der Tabelle ist das Diagramm Fig. 7 gezeichnet. Die Kreuze und die ausgezogene Kurve stellen im Diagramm den Beginn der Krystallisation dar, die Punkte und die gestrichelte Linie — das Ende der Krystallisation.

Wie wir später bei der Besprechung der Mikrostruktur sehen werden, ist die gestrichelte Kurve *AaB* nicht die wahre Grenzkurve des Zustandsgebietes der Mischkrystalle. Die Kurve *AaB* gibt nur an, bei welcher Temperatur bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von  $0.8-1^{\circ}$  in der Sekunde, der letzte Rest der Schmelze krystallisierte. Zuweilen läßt sich bekanntlich<sup>1</sup> die wahre

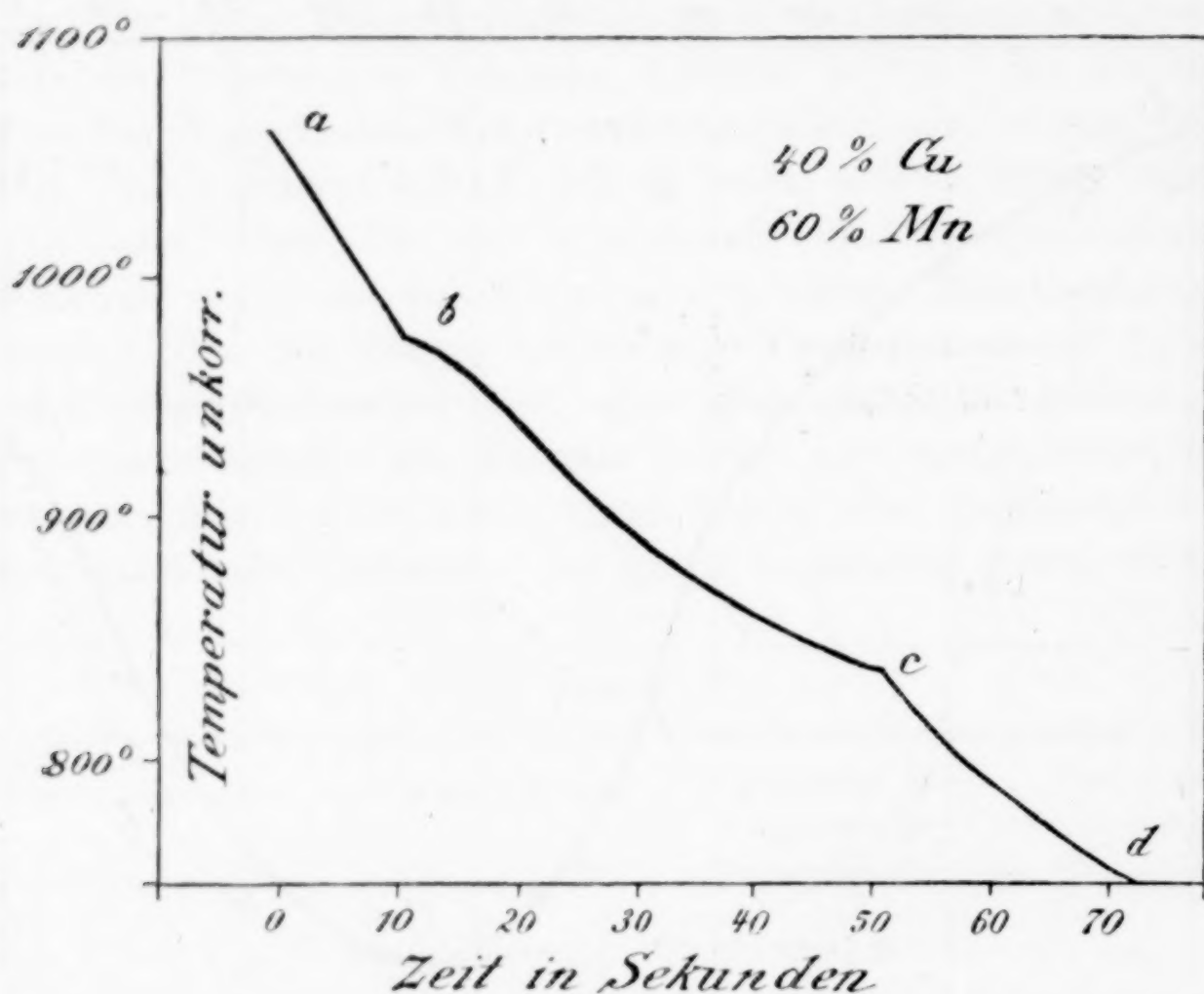


Fig. 8.

Sättigungstemperatur der Mischkrystalle durch Beobachtung bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit feststellen. Man findet dann, daß mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit das Krystallisationsintervall kleiner und schließlich konstant wird. Bei Legierungen, die viel Mangan enthalten, läßt dieses Verfahren sich nicht anwenden, da bei langsamer Abkühlung die Schmelze zu lange auf das Porzellan einwirkt und es zerstört.

Bei einigen manganreichen Schmelzen war das Ende der Krystallisation auf den Abkühlungskurven nicht deutlich zu erkennen. Die betreffenden Temperaturangaben sind daher in Tabelle 6 mit einem Fragezeichen versehen. Sehr deutlich ist das Ende der Krystallisation bei den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 30 bis 50 % Kupfer zu sehen. Die Abkühlungskurven aus diesem

<sup>1</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 299.



Konzentrationsgebiet waren alle von dem in Fig. 8 abgebildeten Typus.  $ab$  ist die Abkühlungskurve der Schmelze,  $bc$  das Krystallisationsintervall und  $cd$  die Abkühlungskurve des vollkommen krystallisierten Regulus. Es fällt auf, daß der untere Teil des Stückes  $bc$  gegen die Koordinatenachsen konvex ist, und daß das Ende der Krystallisation ungewöhnlich deutlich ist. Dieser Umstand läßt sich jedoch leicht erklären. Die Krystallisationskurve  $AB$  (in Fig. 7) fällt zwischen 30 und 50 % Kupfer ziemlich steil ab. Infolgedessen sinkt schon bei der Ausscheidung einer kleinen Menge von Mischkrystallen die Gleichgewichtstemperatur stark. Daher muß hier auch die Abkühlungskurve steil verlaufen. Während der Krystallisation bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze längs der Kurve  $AB$  (Fig. 7) nach  $B$  hin. Da das untere Ende der Krystallisationskurve  $AB$  flacher ist, muß hier eine größere Menge von Krystallen als oben ausgeschieden werden, bevor die Temperatur um einen Grad fallen kann. Deshalb ist hier auch die Abkühlungskurve flacher.

Daß die Kurve  $AaB$  keine wahre Gleichgewichtskurve ist, ergab sich, wie schon erwähnt, bei der mikroskopischen Untersuchung. Denn alle mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit gekühlten Reguli mit nicht mehr als 65 % Kupfer waren inhomogen und wurden erst durch längeres Glühen homogen, wie es an den Abbildungen auf Tafel II zu sehen ist.

Fig. 1 auf Tafel II zeigt uns die mit sehr verdünnter Schwefelsäure geätzte Schlifffläche eines schnell gekühlten Regulus mit 30 Gewichtsprozent Kupfer. Die dunkel geätzten Stellen sind die zuerst ausgeschiedenen manganreichen Kerne der Mischkrystalle. Sie sind von helleren kupferreicheren Schichten umgeben, die von der Schwefelsäure weniger angegriffen wurden. Fig. 2 stellt denselben Regulus dar, nachdem er fünf Stunden einer Temperatur von  $1050^{\circ}$  ausgesetzt gewesen ist. Bei noch längerem Erhitzen wurde er so vollständig homogen, daß gar keine Struktur mehr zu erkennen war. Fig. 3 ist das Photogramm eines mit Schwefelsäure geätzten Regulus mit 50 Gewichtsprozent Kupfer. Ebenso wie beim vorigen Regulus sind die zuerst ausgeschiedenen manganreichen Krystallite dunkler als die sie umgebenden kupferreichen Schichten. In Fig. 4 sieht man die Struktur desselben Regulus nach Ätzung mit Salpetersäure stärker differenziert. Fig. 5 zeigt uns denselben Regulus nach längerem Erhitzen auf  $800^{\circ}$ . Vergleicht man ihn mit dem in Fig. 4 abgebildeten Regulus, der mit demselben Ätzmittel behandelt ist, so sieht man, daß er bedeutend homogener geworden

ist. Bei noch längerem Exponieren verschwinden schliesslich die dunklen manganreichen Flecken (Fig. 5) vollständig, und man erhält einen Regulus, der aus homogenen Polyedern besteht. Ebenso verhalten sich auch die anderen Reguli, deren Konzentrationen zwischen *A* und *B* liegen.

Die Legierung mit 65% Kupfer, die dem Minimum der Krystallisationskurve entspricht, krystallisiert schon bei schneller Abkühlung homogen.

Die Legierungen mit mehr als 65% Kupfer wurden von Schwefelsäure nicht angegriffen. Salpetersäure greift sie an, doch tritt dabei keine Struktur hervor. Eine undeutliche Struktur erkennt man nach einer elektrolytischen Ätzung mit verdünnter Schwefelsäure. Man sieht dann kupferreiche wenig angegriffene Kerne, welche von etwas dunkleren manganreicheren Schichten umgeben sind. Da die Farbenkontraste sehr schwach waren, wurde von einer photographischen Aufnahme abgesehen.

Da die Reguli mit 65—100% Kupfer ziemlich homogen sind, dürfte die ins Diagramm eingezeichnete Kurve *BbC* der wahren Gleichgewichtskurve ziemlich nahe liegen.

Alle Legierungen vom reinen Mangan bis zur Legierung mit 80% Kupfer sind grau. Die Legierung mit 90% Kupfer ist bläsgelb und die Legierung mit 95% Kupfer messinggelb.

Nach der MOHSSchen Skala liegt die Härte des Mangans und der Legierung mit 2% Kupfer zwischen 6 und 7. Die Härte der Legierung mit 10% Kupfer ist gleich 4, bei 20 und 30% Kupfer liegt sie zwischen 3 und 4, und bei 40 und mehr Prozent Kupfer ist die Härte gleich 3. Zu den Härtebestimmungen wurden homogenisierte Proben benutzt.

Bei Zimmertemperatur waren alle Mangan-Kupferlegierungen nicht magnetisierbar.

#### 4. Magnesium-Kupferlegierungen.

Die Magnesium-Kupferlegierungen sind bis jetzt nur von O. BOUDOUARD<sup>1</sup> thermisch untersucht worden. In Fig. 9 ist sein Diagramm wiedergegeben. Um es besser mit dem von mir ausgearbeiteten Diagramm (Fig. 10) vergleichen zu können, ist es in demselben Mafsstabe und unter Benutzung von Atomprozenten umgezeichnet worden.

<sup>1</sup> Bull. Soc. Encourag. Industr. 102 2 (1903), 200; Compt. rend. 135 (1902), 794.



BOUDOUARD glaubt durch seine Untersuchung die Existenz folgender drei Verbindungen nachgewiesen zu haben:  $\text{CuMg}_2$  (mit dem Schmelzpunkt  $550^\circ$ ),  $\text{CuMg}$  (Schmelzpunkt  $585^\circ$ ) und  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (Schmelzpunkt  $940^\circ$ ). BOUDOUARD hat aber zwischen 0 und 40 Atomprozenten Magnesium viel zu wenig Punkte bestimmt, um eine Krystallisationskurve konstruieren zu können. Da die Maxima auf seiner Krystallisationskurve zum Teil sehr flach sind, und da er die Zeitdauer der Krystallisation bei den eutektischen Temperaturen nicht bestimmt hat, sind die Formeln seiner Verbindungen unsicher. Ferner geht aus seinem Diagramm nicht hervor, ob im System Magnesium-Kupfer Mischkrystalle vorkommen oder nicht.

Da ein Teil seiner Reguli angeblich so spröde war, daß er sie nicht schleifen konnte, schüttete er Magnesium auf geschmolzenes Kupfer und ließ die Schmelze, ohne sie zu rühren, erkalten. Er erhielt auf diese Weise einen Regulus von kontinuierlich sich ändernder Zusammensetzung. Auf der Schlifflfläche dieses Regulus glaubt er seine drei Verbindungen gesehen zu haben. Seine Beschreibung der Mikrostruktur ist aber unklar.

Da somit durch BOUDOUARDS Untersuchung die Existenz der drei Verbindungen noch durchaus nicht unzweifelhaft festgestellt ist, wurden die Magnesium-Kupferlegierungen von mir noch einmal thermisch und mikroskopisch untersucht, wobei es sich ergab, daß eine Verbindung  $\text{MgCu}$  nicht existiert, und der Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{MgCu}_2$  von BOUDOUARD um  $140^\circ$  zu hoch angegeben ist.

Die von mir benutzten Ausgangsmaterialien waren elektrolytisches Kupfer und Magnesium mit 0.06 % Eisen. Die niedrig schmelzenden magnesiumreichen Legierungen wurden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase und die hochschmelzenden kupferreichen Legierungen in Kohleröhren geschmolzen. Durch Einleiten von Wasserstoff wurden die Metalle gegen Oxydation geschützt. Porzellanröhren konnten nicht benutzt werden, da sie sogar von Legierungen mit nur 10 % Magnesium stark angegriffen wurden. Als Schutzröhren fürs Thermoelement dienten bei den Versuchen im Glas-schmelzrohr — Glasröhren, bei den Versuchen im Kohlerohr — berufste Porzellanröhren, da berufstes Porzellan von der Schmelze nicht merklich angegriffen wurde. Auch wurden die Schmelzen mit einem berufsten Porzellanstabe gerührt. Trotz des großen Unterschiedes zwischen den spezifischen Gewichten beider Metalle<sup>1</sup> mischten

<sup>1</sup> Spez. Gew. des Mg 1.74 und des Cu 8.94.



Tabelle 7.

Schmelz- gefäßs	Magnesiumgehalt		Temperatur des Beginns der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	
	Gewichts- prozent	Atom- prozent		Temp. °	Zeit in Sek.
Kohle	0	0	1084		
"	1	2.6	1065		
"	3	7.5	990	726	25
"	5.5	13.2	901	728	45
"	9.9	22.3	736	728	85
"	13.1	28.3	789	730	35
"	16.4	33.9	797	—	—
"	17.1	35.1	797	557	(7)
"	18.1	36.6	792	554	(15)
"	22.8	42.5	791	556	(45)
Glas	24.7	46.2	776	555	110
Kohle	25.2	46.8	778	547	(60)
Glas	31.6	54.7	605	554	200
"	38.0	61.6	564	552	70
Kohle	40.4	63.8	573	?	35
Glas	40.8	64.3	567	555	—
"	42.0	65.5	571		
"	43.5	66.8	568		
Kohle	43.9	67.2	573	482	(7)
Glas	44.9	68.1	567	486	20
"	50.0	72.4	560	486	65
"	59.8	79.6	510	478	125
"	70.9	86.4		485	180
"	81.4	92.0	550	479	95
"	95	98.0	617	481	20
"	100	100	639		
Kohle	100	100	650		

sie sich, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, recht gut. Nur wenige Versuche mußten wegen ungenügender Mischung verworfen werden. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° aufgenommen. Die Summe der Volumina beider Metalle betrug im Glasrohr 7.9 ccm, im Kohlerohr 3.5 ccm.

Die Resultate sind in Tabelle 7 und im Diagramm Fig. 10 enthalten. Die im Kohlerohr bestimmten Temperaturen sind im Diagramm durch Punkte und die im Glasrohr beobachteten sind durch Kreuze bezeichnet. Die Zeitdauer der eutektischen Krystalli-

sation ist in der üblichen Weise durch Senkrechte unter den eutektischen Horizontalen dargestellt. Die Krystallisationsdauer des Eutektikums *B* ist aber nicht mit der Krystallisationsdauer der Eutektika *D* und *F* vergleichbar, da die erstere im Kohlerohr an 3.5 ccm Legierung, die letzteren im Glasrohr an 7.9 ccm Legierung beobachtet wurden.

Die Krystallisationskurve der Magnesium-Kupferlegierungen hat zwei Maxima (*C* und *E* in Fig. 10) woraus hervorgeht, daß Magnesium und Kupfer miteinander zwei Verbindungen bilden, welche ohne Zersetzung schmelzen. Da die Maxima sehr flach sind, kann die Formel der Verbindungen aus der Kurve der primären Krystallisation nicht ermittelt werden. Aus der Form der Abkühlungskurven und aus den eutektischen Haltezeiten ergeben sich aber die Formeln  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  und  $\text{CuMg}_2$ , denn bei den diesen Verbindungen entsprechenden Konzentrationen (33.3 und 66.7 Atomprozent Magnesium) wird die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation gleich Null, und die Abkühlungskurven haben keine Knicke, sondern ausgesprochene Haltepunkte bei den Schmelztemperaturen der Verbindungen. Die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  schmilzt bei  $797^\circ$ , und die Verbindung  $\text{CuMg}_2$  bei  $570^\circ$ .

Die Konzentration der eutektischen Schmelzen *B* und *F* ist recht sicher bestimmt, sowohl durch die Schnittpunkte der entsprechenden Kurven der primären Krystallisation, als auch durch die Maxima der eutektischen Haltezeiten. Der Punkt *B* liegt bei etwa 21.5 Atomprozent Magnesium und  $730^\circ$ , und *F* bei etwa 85 Atomprozent Magnesium und  $485^\circ$ . Die Lage des eutektischen Punktes *D* konnte nicht so sicher festgestellt werden. Da der untere Teil der Krystallisationskurve *CD* sehr steil abfällt, sind die Wärmeeffekte beim Beginn der Krystallisation auf diesem Teil der Kurve sehr klein und folglich auch die Knicke auf den Abkühlungskurven undeutlich. Daher ist auch die Lage der Kurve *CD* unsicher. Der Schnittpunkt der Kurve *ED* mit der eutektischen Horizontalen *cd* kann durch einen kleinen Fehler bei der Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation stark verschoben werden, da *ED* und *cd* sich unter einem sehr spitzen Winkel schneiden. Die Dauer der eutektischen Krystallisation im Konzentrationsgebiet *cd* läßt sich genau bestimmen, dagegen kann sie im Gebiet *Dd* nur annähernd festgestellt werden, weil hier die Temperatur der primären Krystallisation nur wenig über der eutektischen Temperatur liegt. Daher läßt sich auch das Maximum der eutektischen

Krystallisationsdauer nicht genau feststellen. Der eutektische Punkt *D* liegt zwischen 55 und 57 Atomprozent Magnesium und bei 555°.

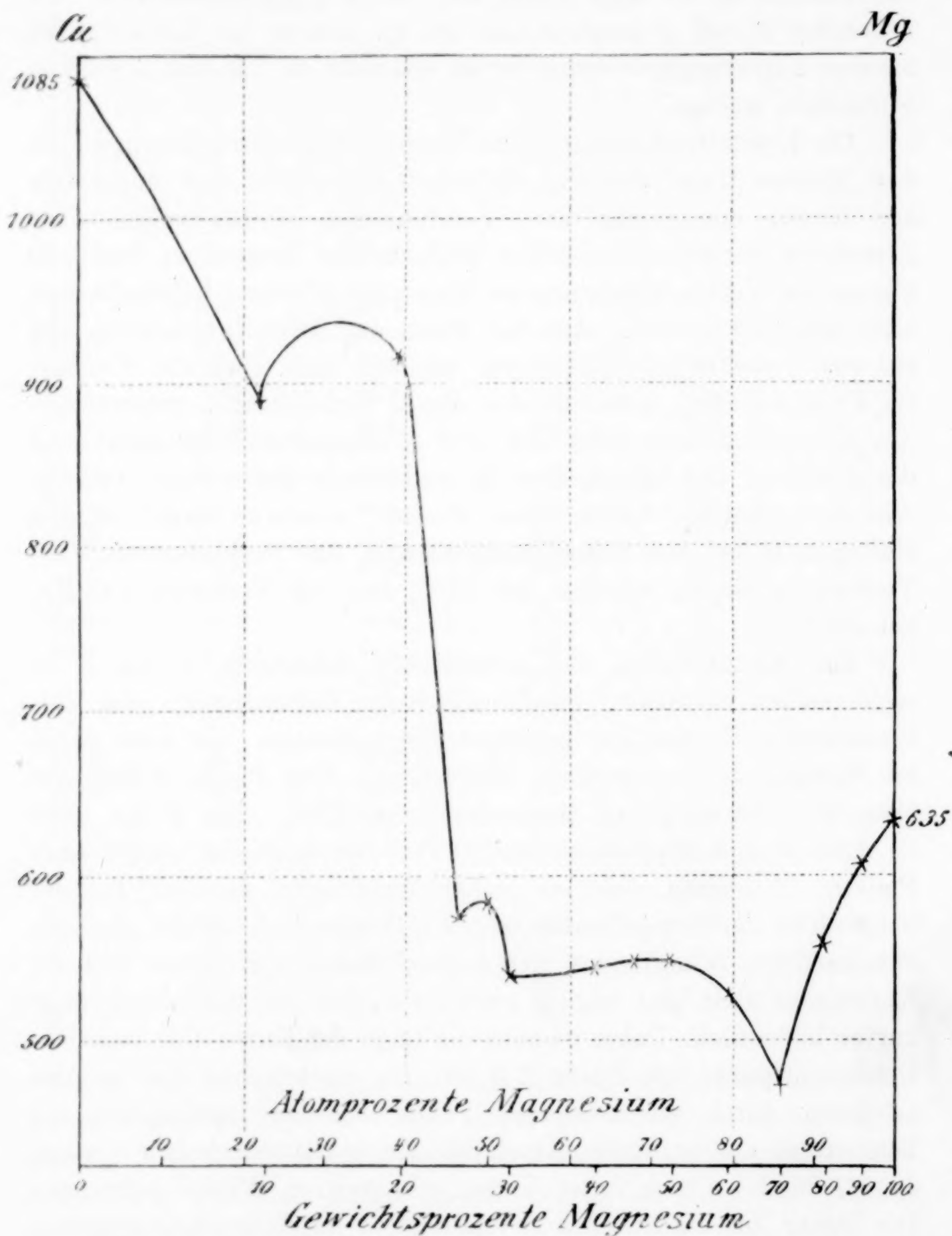


Fig. 9 (nach BOUDOUARD).

Die Mikrostruktur der Magnesium-Kupferlegierungen stimmte vollständig mit dem Diagramm überein.



Auf den Schliffflächen aller Reguli aus dem Konzentrationsgebiet  $AB$  sieht man primär ausgeschiedene Kupferkristalle, umgeben vom lamellaren Eutektikum  $B$ . Mit steigendem Gehalt an

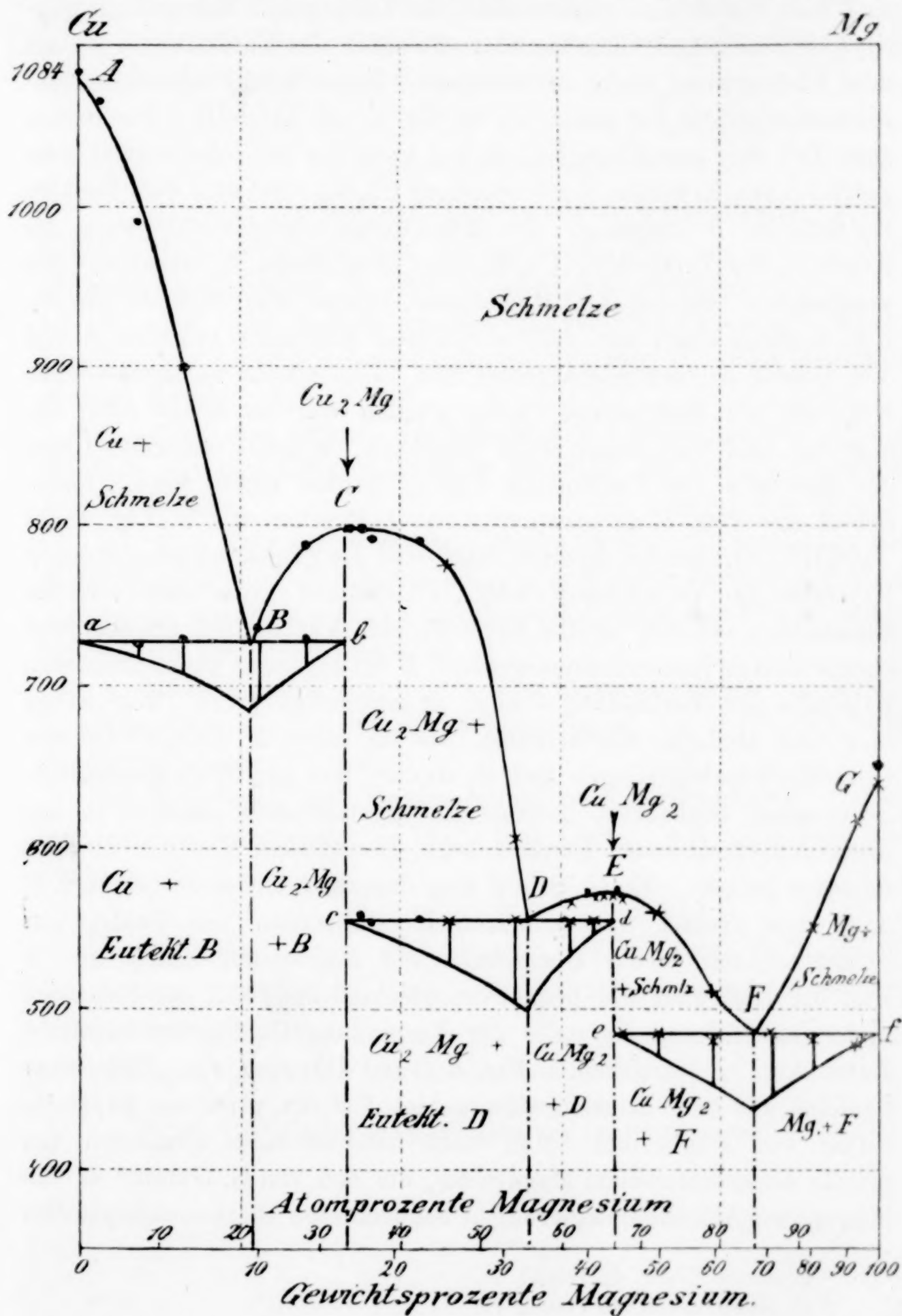


Fig. 10.

Magnesium werden die Kupferkrystalle kleiner und das Eutektikum nimmt zu. Fig. 1 auf Tafel III zeigt uns einen Schliff aus diesem Konzentrationsgebiet. Die primär ausgeschiedenen Kupferkrystalle sind hier durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dunkel geätzt. Die lamellare Struktur des Eutektikums ist auf dem Photogramm nicht zu erkennen. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *BC* sehen wir in Fig. 2 auf Tafel III. Die hellen, zum Teil fast geradlinig begrenzten Polygone sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . Sie sind vom dunklen Eutektikum *B* umgeben. Im Konzentrationsgebiet *CD* sind die Krystalle der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  vom Eutektikum *D* umgeben. Mit wachsendem Gehalt an Magnesium nimmt das Eutektikum zu. Fig. 3 stellt einen mit sehr verdünnter Salzsäure geätzten Schliff aus diesem Konzentrationsgebiet dar. Die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  wurden von der Säure nicht angegriffen und sind daher weiß geblieben, während im Eutektikum die Krystalle der Verbindung  $\text{CuMg}_2$  dunkel geätzt sind. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *DE* sehen wir in Fig. 4 auf Tafel III. Die langen dunklen Stäbe sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $\text{CuMg}_2$ . Auffallend groß sind hier im Eutektikum einzelne weiße Krystalle der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ; und ebenso sind im Konzentrationsgebiet *CD* die sekundär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $\text{CuMg}_2$  ungewöhnlich groß. Wir haben hier eine ähnliche Erscheinung, wie sie schon M. LEVIN<sup>1</sup> bei den Gold-Thalliumlegierungen und G. GRUBE<sup>2</sup> bei den Zink-Magnesiumlegierungen beobachtet haben. Es krystallisieren nämlich in der Nähe des eutektischen Punktes beide Bestandteile des Eutektikums teilweise primär. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *EF*, d. h. dem Gebiet der primären Krystallisation von  $\text{CuMg}_2$  aus Schmelzen mit einem Überschuss von Magnesium sehen wir in Fig. 5. Hier sind die primär ausgeschiedenen, von der Salzsäure nicht angegriffenen Krystalle der Verbindung  $\text{CuMg}_2$  von körnigem Eutektikum *F* umgeben. Fig. 6 (Tafel III) ist das Bild eines Schliffes aus dem Konzentrationsgebiet *FG* der primären Krystallisation von Magnesium. Man sieht hier schwarze Dendriten von primär ausgeschiedenem Magnesium, die den von G. GRUBE<sup>3</sup> in den Magnesium-Aluminiumlegierungen beobachteten Magnesiumkrystallen

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 45 (1905), 31.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 49 (1906), 77.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 45 (1905), Tafel IV, Fig. 5 u. 6

sehr ähnlich sind. Die Magnesiumkrystalle sind vom körnigen Eutektikum *F* umgeben.

Die Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  und  $\text{CuMg}_2$  sind beide sehr spröde und haben die Farbe des reinen Magnesiums. Daher sind nur die ganz kupferreichen Legierungen, die eine genügende Menge von freien Kupfer enthalten, rötlich gefärbt.

### Zusammenfassung.

1. Alle vier untersuchten Metallpaare — Kobalt-Kupfer, Eisen-Kupfer, Mangan-Kupfer und Magnesium-Kupfer — sind im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen mischbar.

2. Aus den Kobalt-Kupferschmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von ungefähr 10—95.5 Gewichtsprozent Kupfer.

3. Aus den Eisen-Kupferschmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von etwa 3.5—97.25 Gewichtsprozent Kupfer.

4. Die Temperaturen der magnetischen Umwandlung der Kobalt-Kupfer und der Eisen-Kupferlegierungen wurden bestimmt. Außerdem wurden die Umwandlungstemperaturen der Eisen-Kupferlegierungen thermisch bestimmt.

5. Mangan und Kupfer bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktsminimum bei  $866^\circ$  und etwa 65 Gewichtsprozent Kupfer.

6. Magnesium und Kupfer bilden zwei Verbindungen:  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  mit dem Schmelzpunkt =  $797^\circ$  und  $\text{CuMg}_2$  mit dem Schmelzpunkt =  $570^\circ$ .

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. G. TAMMANN für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie, Juli 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1907.



**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut  
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

LIX.

**Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium,  
Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-  
Zink und Nickel-Cadmium.**

Von

G. Voss.

Mit 8 Figuren im Text und 6 Tafeln.

**Einleitung.**

Die Legierungen des Nickels mit Gold, Silber, Kupfer, Kobalt und Antimon sind in letzter Zeit im hiesigen Institut untersucht worden, während über das Verhalten der übrigen Metalle beim Zusammenschmelzen mit Nickel bis jetzt wenig bekannt war. Außer den Legierungen des Nickels mit Zinn, waren die von mir bearbeiteten Legierungen des Nickels mit Blei, Thallium, Wismut, Chrom, Magnesium, Zink und Cadmium kaum Gegenstand von Untersuchungen gewesen und eine thermische Untersuchung derselben lag überhaupt nicht vor. Daher versuchte ich, mit Berücksichtigung der von Herrn Professor G. TAMMANN aufgestellten Regeln über die thermische Analyse, vollständige Zustandsdiagramme der genannten Metallpaare auszuarbeiten. Die bequemen Schmelzvorrichtungen des Institutes ermöglichten die Ausführung der Arbeit. Beim Zink und Cadmium traten, durch die Flüchtigkeit dieser Metalle, mir Schwierigkeiten entgegen, welche mich zwangen, auf die weitere Ausarbeitung dieser beiden Zustandsdiagramme, die vollständig wohl nur mit Hilfe druckfester Gefäße erledigt werden kann, zu verzichten. Nach beendeter thermischer Untersuchung, wurden alle Legierungen sowohl mikrographisch untersucht, als auch auf ihre magnetische Permeabilität hin geprüft, und die Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit verschwindet, bestimmt.

### Die Nickel-Zinnlegierungen.

Nickel-Zinnlegierungen sind schon wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, so hat GAUTIER<sup>1</sup> die Koordinaten der Schmelzkurve bestimmt und gefunden, daß Nickel und Zinn eine Verbindung von der Formel  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  mit 43% Ni bilden, dieser Verbindung sollte ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzkurve bei 1310° entsprechen. Ferner fand GAUTIER noch zwei eutektische Punkte bei 231° und bei 1160° und 0.01% bezüglich 70% Nickel.

CHARPY<sup>2</sup> untersuchte die Nickel-Zinnlegierungen mikroskopisch und bestätigte in der Hauptsache die Resultate von GAUTIER. Die eutektischen Punkte nimmt er bei 2% und 60%, das Maximum der Schmelzkurve bei 43% Nickel an. Leider hat der Autor keine Photogramme seiner Schiffe veröffentlicht und nicht angegeben, ob er die Schmelzen langsam oder rasch gekühlt hat, denn nach meiner Untersuchung wurden, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, in einem grossen Konzentrationsbereich wesentlich verschiedene Strukturen erhalten.

Bei Gelegenheit von Molekulargewichtsbestimmungen an Metallen bestimmten HEYCOCK und NEVILLE<sup>3</sup> für einen Zusatz von 1 Atomprozent Nickel auf 100 Atomprozent Zinn eine Schmelzpunkterniedrigung des letzteren von 2.94°.

SEEBECK<sup>4</sup> erwähnt in einer Arbeit, daß Nickel-Zinnlegierungen, ebenso wie auch Eisen-Zinnlegierungen, magnetisierbar sind.

BATTELLI<sup>5</sup> untersuchte das thermoelektrische Verhalten von Ni-Sn-Legierungen in einfachen Atomverhältnissen. Es wurde die thermoelektrische Stellung in Beziehung auf Blei bestimmt und es fand sich, daß die thermoelektrische Kraft der Legierungen gegen Blei grösser war, als der geradlinigen Abhängigkeit derselben von dem Gehalt an Zinn entspricht, und sogar die Thermokräfte des Zinns übertraf.

EM. VIGOUROUX<sup>6</sup> hat durch Zusammenschmelzen von reinem Nickel und Zinn drei Legierungen von 73.64, 83.65 und 92.71% Sn dargestellt, dieselben auf ihre Angreifbarkeit von verschiedenen

<sup>1</sup> *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 1 (1896), 1293.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. d'Encour.* [5] 2 (1897), 384.

<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 376.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 10 (1827), 203.

<sup>5</sup> *Atti R. Istit. Veneto* [6] 5 (1886—87), 1137.

<sup>6</sup> *Compt. rend.* 144, 639 u. 712.

Säuren und Alkalien hin geprüft und nachgewiesen, daß diese Legierungen unmagnetisierbar sind. Durch Rückstandsanalysen glaubt er auf eine Verbindung von der Zusammensetzung NiSn schließen zu können.

LÉON GUILLET<sup>1</sup> fand bei Wiederaufnahme der mikroskopischen Untersuchung der Ni-Sn-Legierungen, daß beide Metalle vier feste Lösungen und eine Verbindung von der Zusammensetzung NiSn bilden. Magnetisierbar sind alle Legierungen von 0—38% Sn.

Da GAUTIER in seiner Untersuchung sich auf die Feststellung der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation beschränkte, so suchte ich ein vollständiges Zustandsdiagramm der Nickel-Zinnlegierungen auszuarbeiten.

Hierbei erwies es sich, um es gleich vorausszuschicken, daß Nickel mit Zinn, außer der von GAUTIER gefundenen Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , noch eine unter Zersetzung schmelzende Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  bildet und daß eine dritte Verbindung im festen Zustande entsteht, die wahrscheinlich der Zusammensetzung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  entspricht; außerdem ergab sich das merkwürdige Resultat, daß für die Nickel-Zinnschmelzen zwei Mischungslücken im flüssigen Zustande existieren.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Metalle wurden in Porzellanröhren im elektrischen Ofen geschmolzen, um sie dabei vor Oxydation zu schützen wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Abgewogen wurden gleiche Volumina (= 3.0 ccm). Die Temperaturen wurden mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement bestimmt. Die nach Aufnahme der Abkühlungskurven zurückgewogenen Reguli hatten bis auf  $\pm 0.02\%$  das ursprüngliche Gewicht, ein Abbrand konnte also nicht konstatiert werden. Als Ausgangsmaterial dienten chemisch reines Zinn und Nickel in Drahtform; die Zusammensetzung des letzteren ist im hiesigen Institut früher (Co 1.86, Fe 0.47%, Cu in Spuren)<sup>2</sup> bestimmt worden.

In Tabelle 1 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Daten zusammengestellt, nachdem die Temperaturen auf die Skala des Luftthermometers reduziert waren; der Schmelzpunkt des Nickels wurde nach NERNST und v. WARTENBERG zu  $1451^\circ$  angenommen. Die Zeitdauer der Krystallisation ist in Sekunden angegeben, nachdem sie auf eine gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit umgerechnet war. Auf Grund der in Tabelle 1 enthaltenen Daten ist das Zustandsdiagramm Fig. 1 gezeichnet.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **144**, 752—755.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 206.



Tabelle 1.

Gewichts- prozent Ni      Sn		Knick auf der Abkühlungskurve Temp.      Zeitdauer in °      in Sek.		Haltepunkte					
		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
100	—	1451							
95	5	1412							
90	10	1374							
80	20	1274		1135	50			843	10
70	30	1152		1136	180			860	40
67	33	1142		1135	100			853	45
65	35			1135	75	1169	20	855	40
62	38			1130	15	1170	145	855	35
60	40	1204				1170	175	837	30
55	45	1217				1165	125	782	—
50	50	1241				1158	55	760	—
45	55	1264							
42.5	57.5	1264	160						
40	60	1262	130						
37.5	62.5	1264	100	224	35				
30	70	1262	?	225	90	796	5		
25	75	1250		226	150	795	10		
22.5	77.5	1149		227	160	794	20		
20	80	1072		229	180	795	25		
15	85			229	240	793	15		
10	90			228	255	794	5		
5	95			229	400				
1	99			230	340				
—	100	231							

Auf dem Kurvenast *HG* beginnt die Krystallisation der gesättigten Mischkrystalle, deren Konzentration sich längs der gestrichelten Kurve *Hn* mit der Temperatur ändert. Den höchsten Zinngehalt von ca. 15 % erreicht der Mischkrystall bei einer Temperatur von 1135° im Punkt *n*. Durch Extrapolation findet man, daß in diesem Punkt die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation Null wird. Die Schliffe von 95 und 90% Nickel waren ganz homogen, der letztere freilich nur bei sehr langsamer Abkühlung, bei schneller sah man stellenweise etwas eutektische Struktur zwischen den großen primär ausgeschiedenen Mischkrystallen.

Eutektisch krystallisiert die Schmelze bei 1135° bei einer Zusammensetzung von 68.5 Gewichtsprozenten Nickel. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei dieser Konzentration die Kurven der primären Krystallisation die Horizontale *np* schneiden, und daß

die eutektischen Zeiten hier ihr Maximum erreichen. Die Kurve  $GF$  wurde nicht durch den Punkt, der durch die Temperatur der

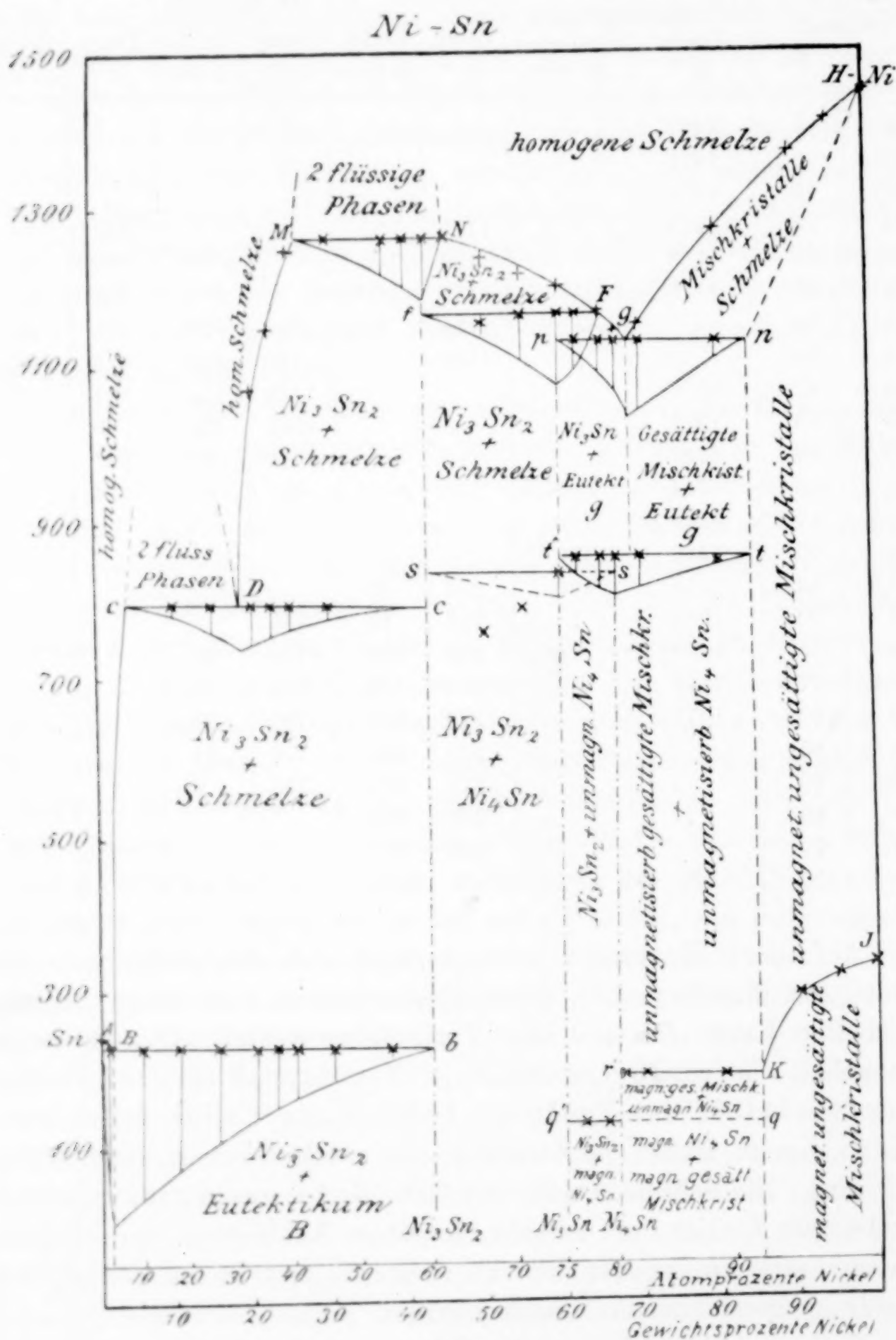


Fig. 1.

primären Krystallisation gegeben ist, gezogen, sondern oberhalb desselben, weil die Verlängerung dieser Kurve unter die Kurve  $FN$

fallen muß. Außerdem trat die primäre Krystallisation der Schmelze mit 57% Nickel auch mit einer Unterkühlung ein.

Bei 1162° bildet sich bei Wärmeentziehung die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  nach folgender Gleichung:  $\text{Ni}_3\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Schmelze } F$  mit 65% Nickel. Daß die Verbindung diese Zusammensetzung hat, ist aus folgendem ersichtlich:

1. Die eutektischen Zeiten bei 1135° werden bei 59.5% Nickel Null.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 1162° erreicht bei 60% Ni ihr Maximum.

3. Ein Schliff mit 60 Gewichtsprozenten Nickel bestand nach dem Abschrecken aus großen homogenen Polygonen, getrennt durch feine Grenzlinien, die nur bei starker Vergrößerung zu bemerken waren (Fig. 8 Tafel V).

Für 75 Atomprocente berechnen sich 59.77 Gewichtsprocente Nickel, was mit dem im Mittel gefundenen Wert von 60% recht gut übereinstimmt. Diese Verbindung haben sowohl GAUTIER als auch CHARPY übersehen, da auf der Kurve der primären Krystallisation ein Knick kaum zu bemerken ist. Auch liegt die Temperatur der Reaktion nur 25° oberhalb der eutektischen, und kann wohl mit letzterer verwechselt worden sein.  $FN$  ist die Gleichgewichtskurve der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  und der Schmelze. Im Gegensatz zu den Bestimmungen von GAUTIER wurde kein Maximum der Schmelzkurve beobachtet, nach dessen Lage man auf die Zusammensetzung der Verbindung hätte schließen können, dagegen hielt sich die Temperatur der primären Krystallisation zwischen 30 und 45% Nickel konstant bei 1262–1264°. Dabei traten Unterkühlungen von nur wenigen Graden auf und die Bestimmung von Erhitzungskurven bestätigte, daß in diesem Konzentrationsintervall die Temperatur, bei der die Krystalle verschwinden, sich nicht ändert. Diese Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß die Schmelze in diesem Konzentrationsbereich in zwei Flüssigkeiten zerfällt, aus denen sich bei Wärmeentziehung die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  bildet. Ein solcher Fall ist von TAMMANN<sup>1</sup> behandelt worden. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten  $M$  und  $N$  wird durch Extrapolation der Kurven der primären Krystallisation bis zum Schnittpunkt mit der Horizontalen  $MN$  zu 45 und 26% Ni bestimmt; diese Werte stimmen mit den Konzentrationen der beiden Flüssigkeiten, welche

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 47 (1905), 295.



durch Extrapolation der Konzentrationen, bei denen die Zeitdauer der Krystallisation verschwindet, erhalten werden, überein. Da der Unterschied der spezifischen Gewichte beider Schmelzen  $M$  und  $N$  nur gering sein kann, so ist eine schnelle Schichtenbildung in der Schmelze nicht zu erwarten; vielmehr ist anzunehmen, daß die beiden Flüssigkeiten leicht eine Emulsion bilden, aus der sich bei Wärmeentziehung die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  bildet. Infolgedessen gelang es auch nicht nach gründlichem Rühren oberhalb  $1165^\circ$  und Absetzenlassen die Schichten in den erkalteten Legierungen wahrzunehmen.

Für die Formel  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  sprechen folgende Tatsachen:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei  $1262^\circ$  hat ihr Maximum bei 42.5 % Ni.
2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur der Horizontalen  $Ff$  verschwindet bei 43 % Ni.
3. Bei  $229^\circ$  verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei 42 % Ni.

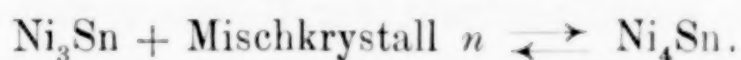
Der Mittelwert dieser drei Bestimmungen der Zusammensetzung der Verbindung beträgt 42.5 % Ni, während der Formel  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  42.63 % Ni entsprechen.

Merkwürdigerweise existiert zwischen den Punkten  $C$  und  $D$  eine zweite Mischungslücke im flüssigen Zustande. Die Gründe für die Existenz dieser Mischungslücke sind folgende:

1. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation  $MD$  schneidet die Horizontale  $CD$  in demjenigen Punkt, in welchem die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen  $Cc$  ihr Maximum hat.
2. Sind die eutektischen Haltepunkte der Horizontalen  $Bb$  bis zur Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  zu verfolgen. Da eine Umhüllung der Krystalle  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht eintritt, so kann es sich hier nur um die Krystallisation von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  aus der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes  $D$ , wobei sich die zweite Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes  $C$  bildet, handeln. Die Zusammensetzung der beiden Schmelzen  $C$  und  $D$ , welche bei  $775^\circ$  mit den Krystallen von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  im Gleichgewicht sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei  $C$  mit 3.5 % Ni die Zeitdauer der Krystallisation bei  $775^\circ$  Null wird und bei  $D$  mit 18 % Ni ein Maximum hat. Die Existenz dieser Mischungslücke wurde ferner noch durch das Aussehen der Schliffe 15 und 10 % Ni bestätigt, welche später genauer beschrieben werden sollen.

Durch Intrapolation aus der Zeitdauer der Krystallisation bei  $229^{\circ}$  wurde gefunden, daß der eutektische Punkt *B* bei 1.3 % Ni liegt,  $3^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkt des reinen Zinns. HEYCOCK und NEVILLE fanden beim Hinzufügen von 0.706 g Ni zu 420 g Zinn eine Schmelzpunkterniedrigung des Zinns um  $0.775^{\circ}$ . Wenn die Konzentration des Eutektikums 1.3 % Ni beträgt, so würde bei Benutzung der Angaben von HEYCOCK und NEVILLE die eutektische Temperatur sich um  $6^{\circ}$  unterhalb des Zinnschmelzpunktes ergeben. Damit stimmt die von mir gefundene Temperatur des Eutektikums, innerhalb meiner Fehlergrenzen, überein.

Im Konzentrationsbereich zwischen 85 und 60 % Ni wurde auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei  $855^{\circ}$  beobachtet, da diese Haltepunkte in den Konglomeraten, welche aus  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  und dem Mischkrystall *n* bestehen, auftreten, und da bei der Temperatur dieses Haltepunktes das Eutektikum *G* verschwindet, was durch einen Vergleich der oberhalb *tt'* abgeschreckten und den langsam erkalteten Legierungen leicht zu erkennen war, so findet hier eine Reaktion zwischen den Krystallen  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  und dem Mischkrystall *n* statt. Das Maximum der Haltezeiten liegt bei ca. 67 % Ni. Der Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  entsprechen 66.5 Gewichtsprozent Ni. Bei  $855^{\circ}$  vollzieht sich also wahrscheinlich die Reaktion:



Da die Reaktion nicht zu Ende verläuft, so ist die Bestimmung der Konzentration des Maximums der Zeitdauer bei  $855^{\circ}$  und damit auch die Formel  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  nicht ganz sicher. Um homogene Schliffe zu erhalten und auf diese Weise die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen, wurden Legierungen von 66, 67 und 70 % Ni bis zu 12 Stunden bei einer Temperatur von  $840^{\circ}$  gehalten, doch war auch dann die Reaktion noch nicht vollständig vor sich gegangen und in den Schliffen war außer den großen Krystallen der Verbindung noch ein zweites Strukturelement zu sehen. (Fig. 10 Tafel V.)

Es wird nachher gezeigt werden, daß durch die magnetischen Untersuchungen eine weitere Stütze für die hier sich ergebende Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  erbracht werden kann.

Auf den Abkühlungskurven einer Legierung von der Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  wurde ein deutlicher Haltepunkt bei  $837^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  beobachtet und auf dem Schliff der Legierung sah man, daß die großen Polygone



der Verbindung in lange nadelförmige, weniger geätzte Krystalle, zwischen denen sich ein dunkleres Element befand, zerfallen waren.

Zwischen 60 und 42.5 % Ni war der thermische Effekt der Reaktion so gering, daß letzterer nur mit ungeschütztem Thermo-  
element beobachtet werden konnte; die Haltepunkte wurden jetzt bis zu 70° tiefer gefunden, doch trat die Reaktion, wie aus den Abkühlungskurven zu entnehmen ist, mit starken Unterkühlungen ein. Daß es sich bei den Legierungen mit 50 und 55 % Ni um dieselbe Reaktion handelt, wird durch folgende Versuche bestätigt: Exponierte man diese Reguli längere Zeit der Temperatur von 830°, also einer Temperatur unter der Umwandlungstemperatur 837°, so fanden sich auf den Abkühlungskurven keine Haltepunkte, wurden dagegen die Reguli auf 850° längere Zeit erhitzt, so trat bei der Abkühlung die Reaktion wieder unter erheblicher Unterkühlung bei 780 und 760° ein. Bei den Schmelzen mit 60—67 % Ni konnte der Haltepunkt, welcher dieser Reaktion entspricht, nicht mehr beobachtet werden, doch da hier die Temperatur der Bildung der Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  und jener Reaktion sich nur um wenige Grade unterscheiden, so können diese beiden Wärmeeffekte auf den Abkühlungskurven voneinander nicht unterschieden werden; doch dafür, daß auch in dem Konzentrationsbereich von 60—67 % Ni die Reaktion wirklich eintritt, spricht der Umstand, daß die Haltepunkte bei 855° relativ zu lang gefunden wurden. Unter dem Mikroskop waren auf allen Schliffen zwischen 67 und 42.5 % Ni die langen Nadeln von ihrem dunkler geätzten Grunde zu unterscheiden. Diese Struktur tritt nur nach starkem Ätzen mit konzentrierter HCl hervor. Da hier aus einer homogenen Krystallart zwei andere voneinander deutlich unterschiedene Krystallarten entstehen, so zerfällt hier wahrscheinlich die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  in die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  und die Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ .

Um die mit Hilfe der thermischen Analyse gefundenen Daten einer Kontrolle zu unterziehen, wurden die Legierungen angeschliffen und mikroskopisch untersucht.<sup>1</sup>

Zwischen 100 und 85 % Ni hatten die langsam gekühlten Legierungen eine völlig homogene Struktur, entsprechend der Bildung von Mischkrystallen. Man sah große Polygone getrennt durch feine Linien.

<sup>1</sup> Erschwert wurde die Untersuchung durch den Umstand, daß sowohl Nickel wie auch die Verbindungen beinahe gleich stark von Ätzmitteln angegriffen werden. Als bestes Ätzmittel erwies sich konzentriertes Königswasser.



In Anbetracht der Reaktion bei  $855^{\circ}$  und der Umwandlung bei  $837^{\circ}$  mußten die Strukturen der langsam gekühlten und der abgeschreckten Legierungen untersucht werden.

In den abgeschreckten Legierungen von  $85-68.5\%$  Ni finden sich primär ausgeschiedene Mischkrystalle der Reihe  $\text{Ni}-n$ , die von körnigem Eutektikum umgeben sind, dessen Menge mit wachsendem Zinngehalt zunimmt.

Fig. 12 Tafel V zeigt einen Schliff mit  $70\%$  Ni von  $1000^{\circ}$  abgeschreckt, man sieht die weißen Mischkrystalle umgeben vom dunkleren Eutektikum, dessen körnige Struktur auf dem Bilde weniger gut als unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung hervortritt.

Die abgeschreckten Legierungen zwischen  $68.5$  und  $60\%$  Ni enthielten weiße Krystalle der  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Verbindung umgeben von dem Eutektikum  $G$ , das mit dem Eutektikum in den Legierungen von  $85-68.5\%$  Ni identisch ist. Schreckt man die Legierungen mit  $60\%$  Ni von  $1000^{\circ}$  in kaltem Wasser ab, so besteht der Regulus ausschließlich aus großen Polyedern, Fig. 8 Tafel V.

Zwischen  $60$  und  $42.5\%$  Ni sind in den abgeschreckten Legierungen zwei Strukturelemente zu sehen: die kaum geätzten weißen Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , umgeben von dem schwach geätzten homogenen Strukturelement der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ . Fig. 6 Taf. IV zeigt die Struktur einer abgeschreckten Legierung von  $55\%$  Ni.

In den schnell gekühlten Legierungen von  $60-85\%$  Ni ist das körnige Eutektikum  $G$  deutlich zu erkennen, kühlt man dagegen die Legierungen langsam ab, so daß die Temperatur von  $855^{\circ}$  langsam durchschritten wird, so tritt hier die früher erwähnte Reaktion ein, bei welcher sich das Eutektikum in ein homogenes Strukturelement verwandelt. In Fig. 11 und 12 Tafel V sieht man die primär ausgeschiedenen nickelreichen Mischkrystalle, in Fig. 11 umgeben von der strukturlosen sekundär gebildeten Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ , in Fig. 12 umgeben vom körnigen Eutektikum  $G$ . In Fig. 10 Tafel V, dem Photogramm der langsam gekühlten Legierung mit  $67\%$  Ni, ist der primär ausgeschiedene nickelreiche Mischkrystall dunkel gefärbt und umgeben von einem helleren homogenen Strukturelement, welches sich ebenfalls aus dem Eutektikum  $G$  gebildet hat. Dieselben Unterschiede in der Struktur des sekundären Elementes bei den langsam und schnell gekühlten Legierungen findet man auch zwischen  $68.5$  und  $60\%$  Ni; nur tritt hier primär die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  und sekundär in den schnell gekühlten das Eutektikum  $G$  und

in den langsam gekühlten die Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  auf. (Fig. 9 Tafel V mit 65 % Ni).

In den Legierungen von 60—42.5 % Ni sind wie erwähnt bei langsamer Kühlung die Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  in lange Nadeln und eine stärker geätzte zweite Krystallart zerfallen. (Fig. 7 Tafel V und Fig. 4 und 5 Tafel IV).

Die Legierung von 42.5 % Ni, die nur Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  enthält, besteht aus unter sich homogenen Polyedern, deren Grenzen auf dem Schlitze durch sehr feine Linien angedeutet sind. Mit steigendem Sn-Gehalt tritt dann zwischen den hellen Krystallen der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  ein sich dunkler ätzendes Element auf, dessen Menge mit wachsendem Zinngehalt zunimmt. In Fig. 3 Tafel IV sieht man die eigentümliche Verteilung der hellen Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  und das dunkle zinnreiche Eutektikum *B*.

Die Legierungen von 18—3.5 % Ni enthielten deutlich zwei Schichten, trotz sorgfältigen Umrührens. Die untere ist die nickelreichere, ihre Struktur gibt Fig. 1 Tafel IV, die hellen dendritischen Krystalle verhalten sich hier wie die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , die Struktur ist fast dieselbe wie in den Legierungen zwischen 42.5 und 18 % Ni (vgl. Fig. 3 Tafel IV); in der oberen zinnreichen Schicht ist eine starke Saigerung eingetreten; die in dieser Schicht besser ausgebildeten langen Nadeln der Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  haben sich auf den Boden dieser Schicht gesenkt. Ein Bild der Struktur des unteren Teiles der oberen Schicht gibt Fig. 2 Tafel IV.

Die Legierungen wurden qualitativ mit einer recht empfindlichen Magnetnadel auf ihre magnetische Permeabilität hin untersucht. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei den Bestimmungen der magnetischen Umwandlung der Nickel-Kobaltlegierungen von TAMMANN.<sup>1</sup> Da es sich erwies, daß bei Zimmertemperatur nur Legierungen bis 60 % Ni magnetisierbar sind, wurden nur Reguli von reinem Nickel an bis zu dieser Konzentration auf ihre Umwandlungstemperatur hin untersucht.

Die Daten der Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in das Zustandsdiagramm Fig. 1 eingetragen.

Vom reinen Nickel an sinkt mit wachsendem Zinnzusatz die Temperatur der magnetischen Umwandlung von 245° bis auf 190° herab um zwischen 85—67 % Ni bei den Legierungen, welche aus dem gesättigten Mischkrystall *K* und der Verbindung  $\text{Ni}_4\text{Sn}$  bestehen,

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 42 (1904), 359.



Tabelle 2.  
Magnetische Umwandlung der Nickel-Zinnlegierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	350	325
95	330	300
90	325	280
80	195	180
70	195	180
67	192	185
65	140	120
62	145	115

sich konstant auf der Horizontalen  $rr$ , bei  $190^{\circ}$  zu halten. Von  $67-60\%$  Ni ist die Temperatur der Umwandlung konstant bei  $130^{\circ}$  auf der Horizontalen  $qq'$ .

Die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit fällt also, wenn der Nickelgehalt von  $67$  auf  $65\%$  abnimmt, von  $190$  auf  $130^{\circ}$ , diesem Abfall entspricht das Verschwinden des gesättigten Mischkrystalles  $K$ , und da die Krystalle  $Ni_3Sn$  unmagnetisierbar sind, so muß bei  $130^{\circ}$  die Verbindung  $Ni_4Sn$  sich in eine unmagnetisierbare andere Krystallart umwandeln. Dre der Umwandlung der magnetisierbaren in die nicht magnetisierbaren Krystalle entsprechende thermische Effekt ist so gering, daß derselbe auf den Abkühlungskurven von  $20-25$  g Legierung keinen Haltepunkt bewirkte. Der Umwandlungspunkt der Verbindung  $Ni_4Sn$  konnte natürlich nach dem von mir angewandten qualitativen Verfahren in den Legierungen von  $67-85\%$  Ni nicht bestimmt werden; eine quantitative Methode müßte auch in diesen Legierungen ein deutliches Abnehmen der Magnetisierbarkeit bei  $130^{\circ}$  ergeben.

#### Die Nickel-Bleilegierungen.

Über Nickel-Bleilegierungen finden sich in der Literatur gar keine Angaben, daher schien es von Interesse, auch das Verhalten dieser beiden Metalle zueinander kennen zu lernen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Nickel-Zinnlegierungen, nur mußte durch einen stärkeren Stickstoffstrom das Blei vor Oxydation geschützt werden, da Bleioxyd die Porzellengefäße stark angreift. Abgewogen wurden gleiche Volumina von  $3.3$  ccm. Beim Zurückwiegen der erkalteten Reguli fand sich ein Gewichtsverlust von  $0.5-1.5\%$  der eingewogenen Menge. Da an



den Wänden der Schmelzröhren ein Anflug von reinem Blei zu bemerken war, und die Temperatur nur bis 1500° gesteigert zu werden brauchte, so konnte angenommen werden, daß der Gewichtsverlust nur auf Kosten des Bleis zu setzen sei, und dementsprechend wurden die Konzentrationen der Legierungen korrigiert.

Die bei der Untersuchung gefundenen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, auf Grund welcher auch das Zustandsdiagramm Fig. 2 gezeichnet ist.

Tabelle 3.

Konzentration in Gewichtsprozenten		Temp. d. Knicke in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II	
Ni	Pb		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100	—	1451	Wendepunkt 1406			
96.9	3.1	1442				
91.6	8.4	1403	1337	30	325	15
81.2	18.8	1373	1340	85	329	30
71.1	28.9	—	1339	185	330	60
61.0	39.0	—	1343	155	329	90
50.7	49.3	—	1339	120	327	125
35.4	64.6	—	1338	100	329	135
20.3	79.7	—	1341	40	327	150
15.1	84.9	1326			328	170
10.0	90.0	1223			326	190
5.0	95.0	1025			329	200
—	100	327				

Nickel geht mit Blei keine chemische Verbindung ein, man hat es mit einem Fall begrenzter Mischbarkeit sowohl im flüssigen als auch im festen Zustande zu tun.

Auf der Kurve *DC* scheiden sich primär Nickel Bleimischkrystalle aus, deren Zusammensetzung sich mit der Temperatur längs der Kurve *Db* ändert, um im Punkt *b* die höchste Konzentration an Blei mit ca. 4 Gewichtsprozenten zu erreichen. Ein Schliff von 96.9% Ni war vollständig homogen.

Bei 1338° sind zwei flüssige Schichten mit dem Mischkrystall *b* im Gleichgewicht. Die Zusammensetzung derselben wurde aus den eutektischen Zeiten bei 1338°, die bei 72 Gewichtsprozenten Ni ihr Maximum erreichen und bei 16% Null werden, gefunden und zweitens, durch Extrapolation der Kurven der primären Krystallisation, welche bei denselben Konzentrationen die Horizontale *Bb* schneiden. Die Punkte der Kurve *AB* geben die Löslichkeit der

Mischkristalle in Blei an, ihre Löslichkeit nimmt mit der Temperatur schnell ab. Der zweite eutektische Punkt wurde bei der *Ni-Pb*.

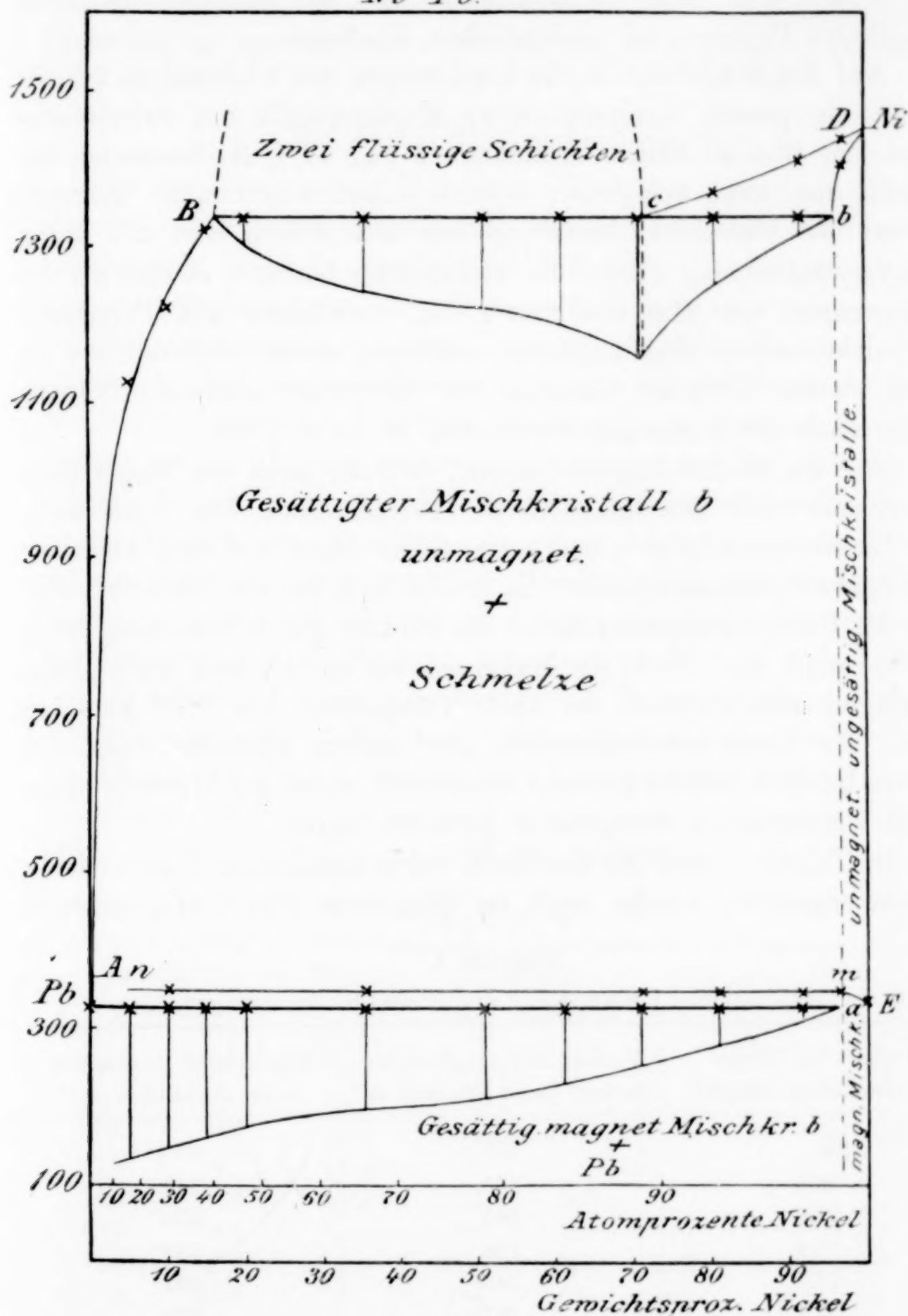


Fig. 2.

Schmelztemperatur des reinen Bleis gefunden. Bei dieser Temperatur ist also der nickelreiche Mischkristall nicht mehr merklich in flüssigem Blei löslich.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Die Legierung mit 96.9% Ni war homogen und zeigte erst nach starkem Ätzen mit Königswasser auf ihrer Schliffseite Polygone mit undeutlichen Konturen.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 91.6 und 81.2% Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle mit dazwischenliegendem Blei zu sehen. Zwischen 16 und 72% Ni bestanden die Reguli aus zwei Schichten, welche scharf voneinander getrennt waren: die bleireiche, bestehend aus fast reinem Blei mit wenig Mischkrystallen, lag unten; die nickelreiche bestand, ebenso wie die Legierungen von 91.6 und 81.2% Ni, vorwiegend aus Polygonen der nickelreichen Mischkrystalle, zwischen denen Bleitropfchen zu sehen waren. Dieselbe Struktur wie die untere bleireiche Schicht zeigen auch die Legierungen zwischen 16 und 0% Ni.

Wie die Nickel-Zinnlegierungen, wurden auch die Nickel-Bleilegierungen auf ihre magnetische Permeabilität hin untersucht. Bei Zimmertemperatur waren selbst Legierungen mit dem kleinsten Nickelgehalt magnetisierbar. Es erwies sich bei der Untersuchung, daß die Umwandlungstemperatur des Nickels durch Bleizusatz etwas erhöht wird und zwar im Maximum um ca. 5°, und dann beim gesättigten Mischkrystall bei einer Temperatur von 350° konstant wird. Im Konzentrationsbereich der beiden flüssigen Schichten wurden beide Schichten getrennt untersucht, wobei der Umwandlungspunkt bei derselben Temperatur gefunden wurde.

In Tabelle 4 sind die Resultate der magnetischen Untersuchung zusammengefaßt, welche auch im Diagramm Fig. 2 eingezeichnet

Tabelle 4.  
Magnetische Umwandlung der Nickel-Bleilegierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	335
96.9	365	340
91.6	363	338
81.2	368	339
71.1	365	337
35.4	367	335
obere Schicht		
35.4	365	335
untere Schicht		
10.0	368	337



sind. Die Umwandlungstemperatur steigt zuerst von *E* bis *m* um ca. 5° und verläuft dann längs der Horizontalen *mn* bei 350°. Haltepunkte auf den Abkühlungskurven, welche der magnetischen Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles *m* entsprechen, wurden nicht gefunden.

### Die Nickel-Thalliumlegierungen.

In der Literatur ist über Nickel-Thalliumlegierungen nichts angegeben. Die Versuchsanordnung war bei der Untersuchung dieser Legierungen dieselbe, wie bei den Nickel-Bleilegierungen. Auf den zusammengeschmolzenen Legierungen fand sich eine geringe Menge von Schlacke, welche von den Legierungen leicht losgelöst werden konnte, so daß die Reguli zurückgewogen werden konnten; der so ermittelte Verlust an Thallium betrug in den nickelreichen Legierungen bis zu 2% der eingewogenen Menge und bei den thalliumreichen bis zu 5%. An den Wänden der Porzellanschmelzröhren waren Tropfen von Thallium, in denen Nickel nicht nachgewiesen werden konnte, stets zu bemerken. Infolgedessen wurden die Konzentrationen in der Weise korrigiert, daß der ganze Gewichtsverlust der Legierungen als Thallium berechnet wurde. In Tabelle 5 sind die korrigierten Konzentrationen und die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven gefundenen Haltepunkte und Knicke zu finden; im Diagramm Fig. 3 wurden die Temperaturen von 400—1300° ausgelassen, da, wie ich mich überzeugt hatte, in diesem Intervall keine Reaktionen und Umwandlungen auftraten.

Tabelle 5.

Gewichtsprozent Ni      Tl		Primäre Krystal- lisation	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III
			Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	
100	—	1452	Wendepunkt 1396				
99.5	0.5	1429					
97.9	2.1	1421					
96.5	3.5	1412					
88.1	11.9		1375	30			
77.5	22.5		1385	85			
57.2	42.8		1385	70	302	30	
32.1	67.9		1387	65	303	60	
16.0	84.0		1385	35	302	90	
5.3	94.7		1387	25	302	110	234
1.2	98.8		1387	10	302	130	233
—	100	302	—	—	302	150	234
							234

Das Verhalten von Nickel zu Thallium ist fast dasselbe wie das von Nickel zu Blei: Nickel bildet mit Thallium keine Verbindung

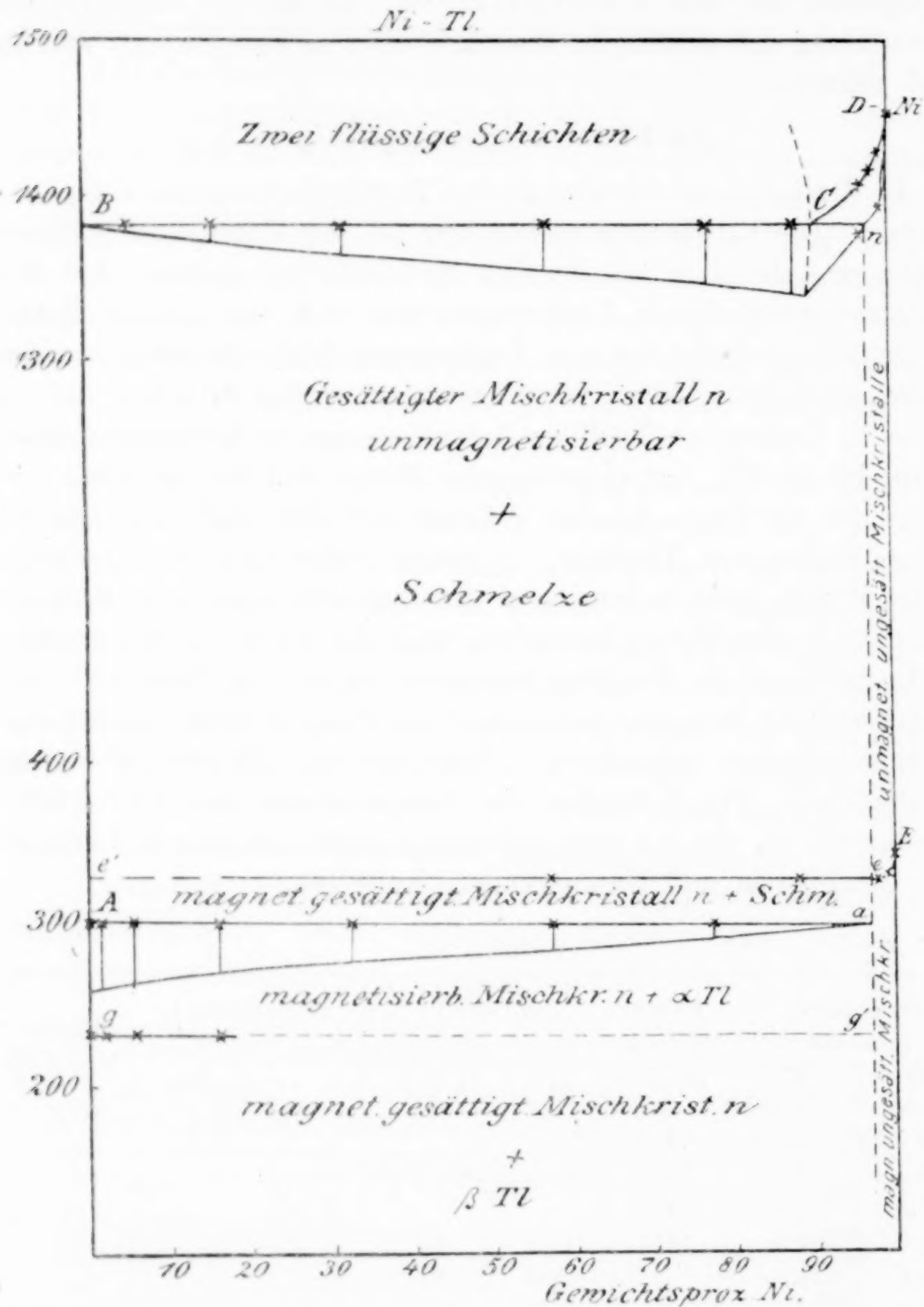


Fig. 3.

und die Metalle sind im flüssigen wie auch im festen Zustande nur im begrenzten Maße mischbar, im festen Zustande bilden sich nickelreiche Mischkristalle.

Auf der Kurve  $DC$  scheiden sich primär Nickel-Thalliummisch-

krystalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve  $Dn$  ändert. Der gesättigte Mischkrystall  $n$  enthält ca. 3 % Tl. Auf der Horizontalen  $CB$  bei  $1386^{\circ}$  sind zwei flüssige Schichten mit den Krystallen des nickelreichen Mischkrystalles im Gleichgewicht. Die Mischungslücke im flüssigen Zustande wurde zwischen 90 und 0 % Ni gefunden; in Thallium löst sich auch bei  $1386^{\circ}$  kein Nickel und bei  $302^{\circ}$  krystallisiert daher zum Schluß das reine Metall.

Die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Thallium konnte in den thalliumreichen Schmelzen deutlich gefunden werden. Dieser Umwandlungspunkt liegt bei  $324^{\circ}$  auf der Horizontalen  $gg'$ . In den nickelreichen Schmelzen war jedoch der thermische Effekt bei den von mir angewandten Gewichtsmengen von 20 g zu klein, um beobachtet werden zu können.

Von 0—3 % Thallium waren die Legierungen vollständig homogen. Merkwürdigerweise hatten die Legierungen eine schöne silberweiße Farbe und oxydierten sich beim Erhitzen an der Luft sogar noch weniger als reines Nickel. Bei längerem Stehen an feuchter Luft bildeten sich auf der schönen silberweißen Oberfläche graue Flecke. Von 10 % Tl an bestanden die Reguli aus zwei Schichten: die obere enthielt nickelreiche Mischkrystalle mit wenig nicht gelöstem Thallium, das sich sofort an der Luft oxydierte, und als schwarzer Fleck auf der Schlifffläche deutlich hervortrat. Die untere Schicht bestand aus reinem Thallium, konnte jedoch nicht gut angeschliffen werden. Bei den Legierungen mit ganz geringem Nickelgehalt hatten sich die nickelreichen Teile nicht mehr abgesetzt, die Nickelmischkrystalle waren im Thallium suspendiert.

Die magnetische Untersuchung zeigte, daß die Umwandlungstemperatur des Nickels durch Thalliumzusatz um ca.  $15^{\circ}$  erniedrigt wird und von der Konzentration des gesättigten Mischkrystalles  $n$  an sich nicht mehr ändert. In den thalliumreichen Legierungen wurde

Tabelle 6.  
Magnetische Umwandlung der Ni-Tl-Legierungen.

Gehalt an Nickel in Gewichtsprozenten	Verlust d. Magnetisier- barkeit beim Erhitzen in $^{\circ}$	Wiederkehr d. Magnet. beim Abkühlen in $^{\circ}$
100	355	336
99.5	340	335
97.9	335	330
96.5	332	330
88.1	330	329
57.2	332	330



der magnetische Umwandlungspunkt nicht bestimmt, weil hier das Schmelzen des Thalliums störend wirkte, in dem der Regulus vor Erreichung der Umwandlungstemperatur zerfloß.

### Die Nickel-Wismutlegierungen.

RÖSSLER<sup>1</sup> hat in einer Arbeit: „Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisieren lassen derselben in geschmolzenem Metall“ gefunden, daß beim Zusammenschmelzen von 2 Gewichtsteilen Ni und 40 Gewichtsteilen Bi sich kleine Krystallnadeln bilden, welche Nickel und Wismut enthalten. Die Zusammensetzung dieser Krystalle hat er nicht näher bestimmt. Weitere Angaben über Ni-Bi-Legierungen scheinen nicht vorzuliegen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie in den vorhergehenden Arbeiten. Um homogene Schmelzen zu erhalten, mußte, auch bei den Bi-reichen Legierungen, bis über die Schmelztemperatur des reinen Ni erhitzt werden, da sich Ni offenbar sehr langsam im Bi löst. Um die dabei durch Abbrand und Verdampfung von Bi entstandenen Konzentrationsverschiebungen zu bestimmen, wurden verschiedene Legierungen, nach beendeter Untersuchung analysiert. Es ergab sich dabei, daß in den wismutreichen Legierungen der Verlust an Wismut nicht 0.3% der gewogenen Menge überstieg, während in den nickelreichen Legierungen von 50% Ni an, ein Verlust an Bi von höchstens 0.1% stattgefunden hatte, und zwar waren die Verluste so gering, wenn die eingewogenen Metallmengen möglichst schnell auf den Nickelschmelzpunkt erhitzt wurden.

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 7 zusammengefaßt und danach ist das Zustandsdiagramm Fig. 4 gezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber mußten die Konzentrationen in Atomprozenten gegeben werden.

Aus den Ni-Bi-Schmelzen verschiedener Konzentrationen bilden sich beim Abkühlen zwei Verbindungen: bei 638° bildet sich die Verbindung NiBi durch Einwirkung der Schmelze C mit ca. 32% Ni auf den nickelreichen Mischkrystall *c*; und bei 437° bildet sich die Verbindung NiBi<sub>3</sub> durch Einwirkung der Schmelze B mit ca. 11% Ni auf die Krystallart der Verbindung NiBi.

Wie aus dem Diagramm 4 ersichtlich, werden die Zeiten auf der Horizontalen *Bb* nicht Null bei einer Konzentration, bei welcher

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 31.

Tabelle 7.

Gewichts- procente		Atom- procente		Temp. des primär. Kryst.	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Bi	Ni	Bi		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
100	—	100	—	1451						
99	1	99.72	0.28	1439						
90	10	97.1	2.9	1415	627	10				
80	20	93.5	6.5	1390	630	20				
70	30	89.3	10.7	1375	630	25				
60	40	84.3	15.7	1370	631	30				
50	50	78.2	21.8	1356	632	35	456	20		
40	60	70.5	29.5	1323	636	40	455	30		
30	70	60.5	39.5	1281	638	50	456	70		
25	75	54.4	45.6	1249	636	50	466	70		
22	78	50.2	49.8	1228	638	65	467	60		
20	80	47.2	52.8	1216	639	50	467	55	261	75
17	83	42.3	57.7	1048	638	40	465	95	264	80
15	85	38.6	61.4		640	35	472	100	272	90
10	90	28.4	71.6	630			471	110	270	100
8.5	91.5	25	75	625			472	115	270	100
7	93	21.2	78.8	621			472	85	272	160
5	95	12.7	87.3	536			470	50	273	190
3	97	9.9	90.1	455					272	270
2	98	6.7	93.3	429					273	320
1	99	3.5	96.5	382					272	360

auf der Horizontalen *Cc* das Maximum gefunden wurde. Ebenso treten auf der Horizontalen *Aa* noch Haltepunkte auf bei Konzentrationen, die weiter als das Maximum der Zeitdauer bei 472° lagen.

Außerdem nimmt die Zeitdauer der Haltepunkte bei 472° und 273° nicht regelmässig ab, sondern es wurden je nach den Abkühlungsbedingungen ganz schwankende Werte erhalten. Da schliesslich bei 638 und 472° die zweite Krystallart immer mit einer Unterkühlung auftrat, so musste der Grund jener Abnormitäten in einer Umhüllung der schon vorhandenen Krystallart bei Bildung der beiden Verbindungen NiBi und NiBi<sub>3</sub> gesucht werden; die mikroskopische Untersuchung bestätigte diese Vermutung. Durch Eintritt von Umhüllungen wird die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindungen bekanntlich erheblich erschwert.

Bei 638° wurde ein ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 50.2 Atomprozent Ni gefunden, was für die Bildung

der Verbindung NiBi sprechen würde. Die Reaktion würde dann nach der Formel verlaufen:

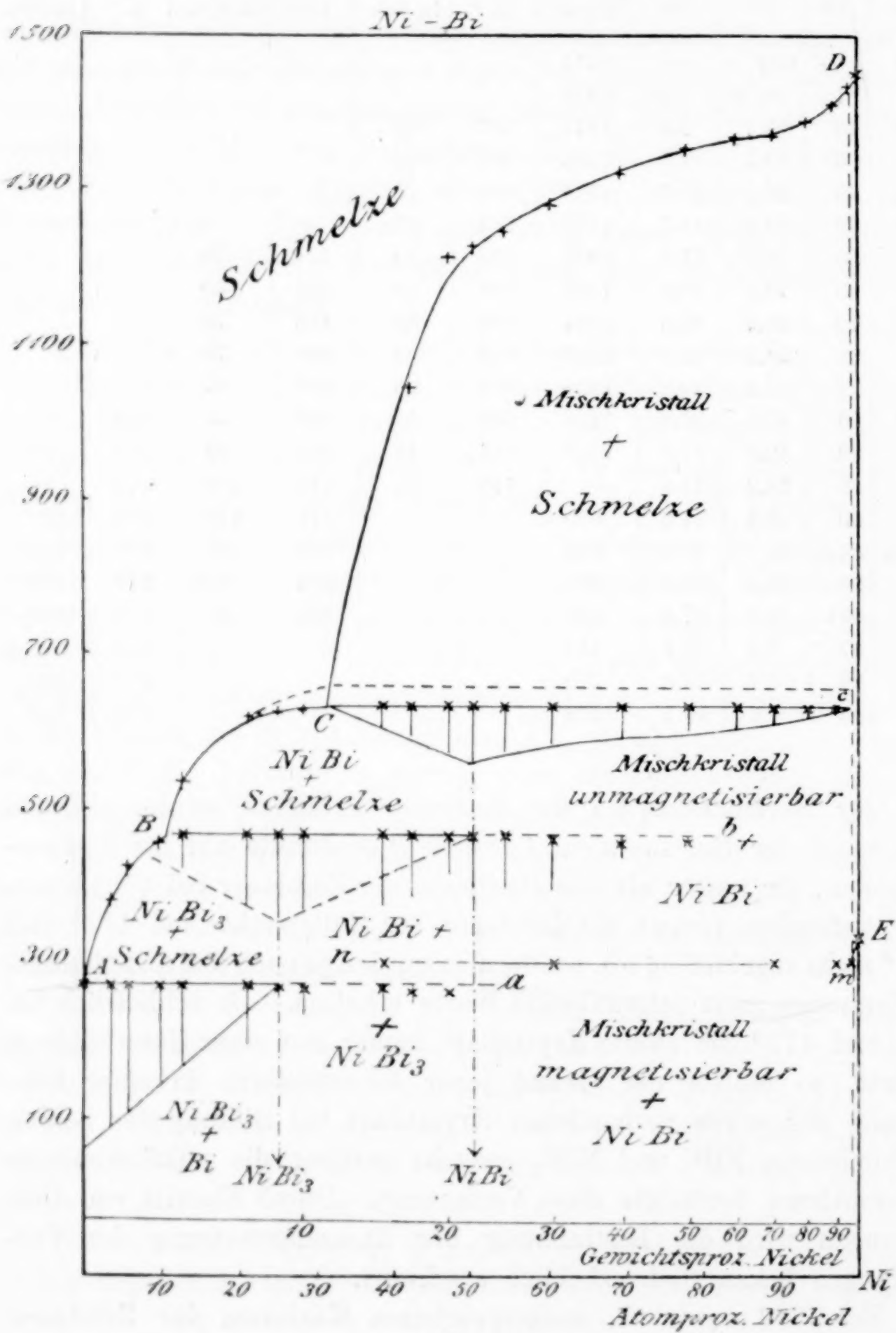
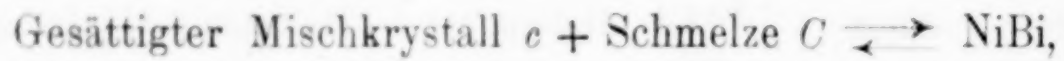


Fig. 4.



und zwar bei Wärmeentziehung im Sinne von links nach rechts. Doch verläuft die Reaktion infolge der Umhüllungserscheinungen nicht zu Ende. Sowohl die direkte Ausscheidung der Verbindung NiBi aus den Schmelzen, als auch die Reaktion der Schmelze *C* auf die nickelreichen Mischkrystalle *c* tritt, wie erwähnt, mit Unterkühlung ein, infolge dessen sind die Temperaturen auf der Kurve *BC* und ebenso die Temperaturen der Reaktion auf der Horizontalen *Cc* zu niedrig gefunden worden. Die wahre Kurve des Beginnes der Krystallisation muß also etwas höher als die Kurve *BC* liegen und sich mit steigendem Nickelgehalt etwas von der gefundenen Kurve *BC* entfernen, da die Unterkühlung mit steigendem Ni-Gehalt wächst. Die wahre Kurve des Beginnes der Krystallisation und die ihr entsprechende Horizontale des nonvarianten Gleichgewichtes sind im Diagramm durch gestrichelte Linien angedeutet.

Zur Sicherstellung der Formel der Verbindung, wurden Legierungen zwischen 80 und 40 Atomprozent Ni einer Temperatur von  $630^{\circ}$  exponiert. Nach 48—60stündigem Erhitzen wurden von neuem Abkühlungskurven aufgenommen und es erwies sich, daß die Haltezeiten bei  $472^{\circ}$  zwischen 70 und 50% Ni noch nicht vollständig verschwunden waren, wenn sie auch bedeutend kleiner als vorher gefunden wurden. So war die Zeitdauer bei 60.5% Ni von 70 auf 15 Sekunden gesunken, während bei 50.2% Ni anstatt 60 Sek., 17 Sekunden gefunden wurden. Es gelang also nicht die Umhüllungen durch Exponieren vollständig zu beseitigen und daher zeigt ein Schliff von 50.2% Ni auch nicht eine ganz homogene Struktur.

Ein zweiter Versuch, eine homogene Legierung von 50% Ni zu erhalten, hatte gleichfalls nur teilweisen Erfolg. Um kleine primär ausgeschiedene Mischkrystalle und damit ein größeres Angriffsfeld für die Reaktion zu erhalten, wurde eine Legierung der entsprechenden Zusammensetzung bei  $1300^{\circ}$ , d. h. im flüssigen Zustande, abgeschreckt und dann exponiert; doch auch auf diese Weise war eine homogene Struktur nicht zu erhalten. Ein dritter Versuch mißlang vollständig. Die Umhüllungen sollten durch Zerreiben und nachherigem Zusammenpressen der Legierung, auf mechanischem Wege, beseitigt werden. Doch nachdem darauf wieder bei  $630^{\circ}$  exponiert worden war, erwies sich die Legierung als zu spröde, um angeschliffen werden zu können.

Infolgedessen ist die Formel der Verbindung NiBi, wenn auch sehr wahrscheinlich gemacht, doch mit Reserve aufzunehmen.

Wie schon erwähnt, treten auch bei der Bildung der zweiten

Verbindung Umhüllungen auf. Trotzdem ist es hier möglich, die Formel der Verbindung mit größerer Sicherheit zu bestimmen.

1. Bei  $472^{\circ}$  ist ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Reaktion bei 25% Ni vorhanden.

2. Durch Extrapolation der Zeitdauer der Krystallisation bei  $273^{\circ}$  in den Schmelzen von 3.5, 6.7 und 9.9% Ni, wo Umhüllungen ausgeschlossen sind, findet man, daß die Zeitdauer bei 25% Ni Null wird.

Auch hier gelang es nicht, durch Exponieren bei  $465^{\circ}$  die Umhüllungen vollständig zu beseitigen, doch ist ein Schliff von 25% Ni nach 60stündigem Erhitzen fast ganz homogen.

Danach hat man es bei  $472^{\circ}$  mit einer Reaktion nach folgender Gleichung zu tun:  $\text{NiBi} + \text{Schmelze } B \rightleftharpoons \text{NiBi}_3$ , wobei wieder die Reaktion bei der Abkühlung von links nach rechts verläuft.

Zum Schluß krystallisiert bei  $273^{\circ}$ , also beim Schmelzpunkt des Bi, reines Bi, welches bekanntlich unter Volumausdehnung erstarrt, wobei zwischen den Krystallen von Bi und  $\text{NiBi}_3$  Tröpfchen von Bi hervorquellen.

Die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles  $c$  konnte auf thermischem Wege nicht mit Sicherheit bestimmt werden; jedenfalls übersteigt die Mischbarkeit nicht 0.5 Atomprozent Bi.

Bei der Ausarbeitung des Nickel-Wismutdiagramms war die mikroskopische Untersuchung die ausschlaggebende und mußte Hand in Hand mit der thermischen Analyse gehen. Hauptsächlich durch Vergleichen der Schliffflächen gleichlange exponierter Legierungen gelang es, die Zusammensetzung der beiden Verbindungen zu bestimmen.

Auf dem Kurvenast  $AB$  scheidet sich primär die Verbindung  $\text{NiBi}_3$  aus, dementsprechend sieht man auf den Schliffen der Legierungen mit 9.9% Ni bis zum reinen Bi lange Krystallnadeln der Verbindung, welche umgeben sind vom sekundär krystallisierten Bi. Fig. 1 auf Tafel VI zeigt das Photogramm einer Legierung mit 6.7% Ni. Die Krystalle der Verbindung  $\text{NiBi}_3$  sind dunkel gefärbt, während Bi den weißen Hintergrund bildet. Auffallend ist es, um wie viel stärker der Querschnitt der Nadeln vom Ätzmittel angegriffen wird, als der Längsschnitt. Geätzt wurden alle Legierungen mit verdünnter HCl.

Zwischen 9.9 und 30% Ni sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Schliffflächen drei Krystallarten zu unterscheiden. (Fig. 2 und 3 Tafel VI.) Die weißen Krystalle der Ver-



bindung NiBi sind umhüllt von den dunkel geätzten Krystallen der Verbindung  $\text{NiBi}_3$ , die Grundmasse besteht auch hier aus reinem Bi, das vom Ätzmittel nicht angegriffen wird.

Fig. 4 auf Tafel VI zeigt den Schliff einer Legierung von derselben Zusammensetzung wie Fig. 3 nach 60stündigem Exponieren bei gleicher Vergrößerung. Hier sind die umhüllten weißen Krystalle der Verbindung NiBi fast verschwunden und die Hauptmasse besteht aus der Verbindung  $\text{NiBi}_3$ . Da jedoch beim Exponieren immer Saigerung auftrat, so war im unteren Teil des Regulus noch teilweise die spezifisch schwerere Verbindung NiBi zu sehen, während im oberen Teil, entsprechend der Fig. 4, noch etwas freies Bi vorhanden ist. Trotzdem spricht dieses Bild für die Annahme, daß die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{NiBi}_3$  hat. Besonders da in allen etwas nickelreicheren Legierungen, auch nach langem Exponieren, immer die Verbindung NiBi in allen Schichten der Legierungen zu sehen war.

Bei den Legierungen von 30—80% Ni sieht man auf allen Schliffen vier Krystallarten. Fig. 5 Tafel VI zeigt das Photogramm eines Schliffes mit 50.2% Ni. Hier unterscheidet man deutlich die vom Ätzmittel nicht angegriffenen, gesättigten, nickelreichen Mischkrystalle  $c$ , welche den anderen Strukturelementen gegenüber im Relief stehen. Diese Krystalliten sind umhüllt von der etwas dunkler gefärbten Verbindung NiBi. Dazwischen sieht man die stark geätzte Verbindung  $\text{NiBi}_3$  als dunkle Krystallmasse und schließlich in ihr noch helle Reste von Bi. Unter dem Mikroskop ist das Ni von Bi noch besser zu unterscheiden, als auf dem Photogramm, da Ni etwas gelblich aussieht, während Bi weiß erscheint.

Wie schon erwähnt, gelang es nicht, durch Erhitzen auf 620° eine Legierung zu erhalten, die nur aus der bei 638° sich bildenden Krystallart besteht. Fig. 6 Tafel IV gibt das Photogramm eines Schliffes mit 50.2% Ni nach 60stündigem Exponieren. Die Menge der Verbindung NiBi hat bedeutend zugenommen, der nickelreiche Mischkrystall ist auf der photographierten Stelle verschwunden, in dem unteren Teil des Regulus aber noch vorhanden, außerdem sind noch sowohl  $\text{NiBi}_3$ -Krystalle als auch Bi in erheblichen Mengen vorhanden.

Von 80—99.5% Ni enthalten die Legierungen zwei Krystallarten: den nickelreichen Mischkrystall, umgeben von der Verbindung NiBi.

Die Legierung mit 99.5% Ni bestand aus einer einzigen



Krystallart, woraus zu folgern ist, daß krystallisiertes Ni etwas Bi aufzunehmen imstande ist.

Auf ihre magnetische Permeabilität hin wurden die Ni-Bi-Legierungen wie auch die Ni-Sn-Legierungen qualitativ untersucht. Die Resultate der Untersuchung sind in Tabelle 8 zusammengefaßt und in das Diagramm Fig. 4 eingezeichnet.

Tabelle 8.  
Magnetische Umwandlung der Ni-Bi-Legierungen.

Gehalt an Ni in Atomprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	335
99.7	335	310
97.1	330	315
89.3	335	310
60.5	335	305
38.6	330	310

Man sieht, daß durch Bi-Gehalt von 0.5% die Umwandlungstemperatur des Ni um ca. 20° erniedrigt wird und dann, von 99.5% Ni, an sich mit steigendem Bi-Gehalt nicht mehr ändert. Da wegen der Umhüllungen bei allen Legierungen bis zu ca. 32% Ni der primär gebildete nickelreiche Mischkrystall vorhanden ist, so wurde die magnetische Umwandlungstemperatur bei 325° bei allen Legierungen bis zu dieser Konzentration gefunden. Wismutreichere Legierungen waren bei Zimmertemperatur unmagnetisierbar. Die beiden Ni-Bi-Verbindungen sind daher unmagnetisch.

Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des Ni durch Bi-Zusatz spricht für die Bildung von nickelreichen Mischkrystallen.

### Die Nickel-Chromlegierungen.

Angaben über Ni-Cr-Legierungen habe ich nicht finden können. Die Versuchsanordnung war bei den nickelreichen Schmelzen, dieselbe wie bei Ni-Sn, die chromreichen, mit 10 und 20% Ni, konnten dagegen nur in Magnesiaschmelzröhren geschmolzen werden, da das Porzellan sehr schnell zerfressen wurde. Um das Thermoelement zu schützen, wurden die Porzellanschutzhöhren bei den letztgenannten Schmelzen mit Platinblech und Magnesia umgeben.

Da das Chrom noch oberhalb 1560° zähflüssig ist, was beim Rühren deutlich zu fühlen war, so gelang es häufig erst nach mehr-

maligem Schmelzen homogene Legierungen zu erhalten. Das sich beim Schmelzen bildende Chromoxyd, wie auch das Porzellan lösten sich nach dem Erkalten leicht vollständig vom Metall ab, so daß durch Zurückwiegen der Abbrand genau bestimmt werden konnte. Er betrug zwischen 0.5 und 1.0% des Gesamtgewichtes. Durch eine Analyse wurde nachgewiesen, daß der Gewichtsverlust nur auf Kosten des Chroms zu setzen ist.

Die Daten der thermischen Analyse sind in Tab. 9 zusammengefaßt und ins Diagramm Fig. 5 eingetragen.

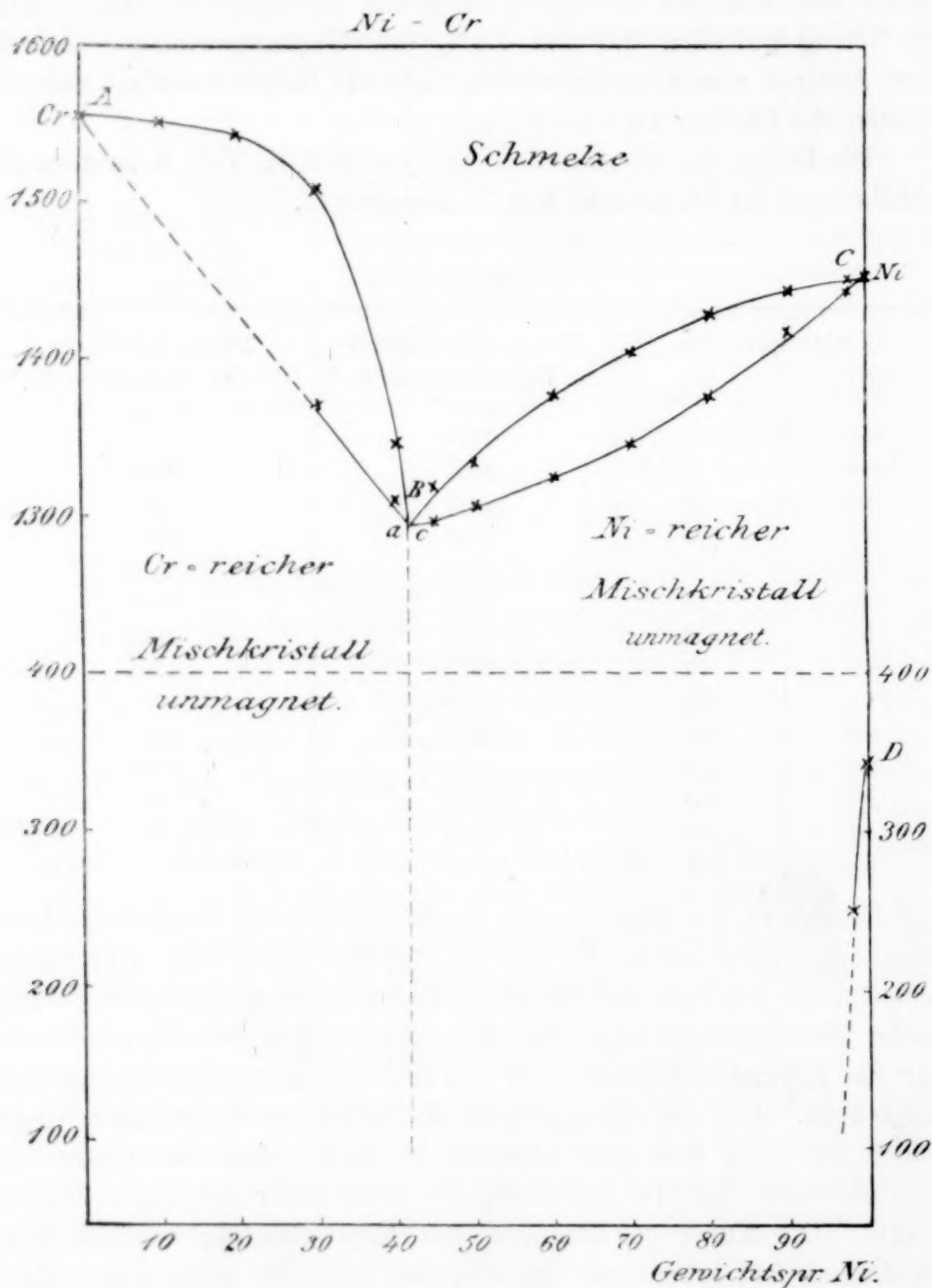
Tabelle 9.

Gewichtsprocente		Temp. des Beginns der Krystallisation in °	Temp. des Endes der Krystallisation in °
Ni	Cr		
100	—	1452	
98	2	1450	1445
90	10	1445	1318
80	20	1430	1375
70	30	1402	1344
60	40	1377	1331
50	50	1332	1307
45	55	1318	1295
42	58	1290	
40	60	1345	1311
30	70	1507	1370
20	80	1545	?
10	90	1550	?
—	100	1553	

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Ni-Cr-Schmelzen besteht aus zwei Ästen, die sich im Punkt *B* schneiden. Auf diesen beiden Ästen scheiden sich einerseits nickelreiche, andererseits chromreiche Mischkrystalle aus. Bei der nickelreichen Mischkrystallreihe war das Krystallisationsintervall auf den Abkühlungskurven deutlich ausgeprägt. Bei der chromreichen Reihe ist der thermische Effekt jedoch so klein und das Intervall so groß, daß das Ende der Krystallisation bei 10 und 20% Ni nicht mehr bestimmt werden konnte. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation verläuft hier am Anfang fast horizontal, um erst bei 30% Ni stark abzufallen. Eine Reaktion im festen Zustande konnte nicht nachgewiesen werden, trotzdem die Abkühlungskurven bis auf 200° herunter verfolgt wurden.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte in der Hauptsache die Resultate der thermischen Analyse.

Legierungen von 100—70% Ni sind vollständig homogen; man sieht groÙe Polygone der nickelreichen Mischkrystallreihe, umgrenzt von feinen Linien. Fig. 1 Tafel VII zeigt das Photogramm eines



Schliffes von 80% Ni bei 180facher Vergrößerung. Zwischen 70 und 43% Ni sind die Mischkrystalle nicht mehr in dem Grade homogen. Die Polygone sind noch gut zu erkennen, jedoch ist der



nickelreichere Kern der Krystalle stärker geätzt und daher dunkler, als die chromreichen Grenzflächen. (Fig. 2 Tafel VII mit 60% Ni.)

Bei der tiefsten Temperatur des Beginnes der Krystallisation bei 42% Ni zeigte dagegen ein Schliff eutektische Struktur. (Fig. 3 Taf. VII.) Offenbar hat man es hier mit einer Mischungslücke zu tun und aus einer Schmelze von dieser Zusammensetzung krystallisieren die Endglieder beider Mischkrystallreihen gleichzeitig. Die Grenzen dieser Mischungslücke *ae* konnten jedoch weder thermisch noch mikrophisch festgestellt werden, da die Lücke in jedem Fall sehr klein ist und schon bei einer geringen Konzentrationsverschiebung überschritten wird. Nach vielen Versuchen wurde eine Legierung mit 42.5% Ni hergestellt, in der noch Spuren von Eutektikum zwischen den grossen Krystallen zu finden waren. Die Mischkrystalle der chromreichen Reihe sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit inhomogen, was ja auch wegen des grossen Krystallisationsintervalls zu erwarten war. (Fig. 4 Tafel VII mit 30% Ni.) Jedoch konnten bei sehr langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit fast vollständig homogene Krystalle der chromreichen Reihe erhalten werden, auf deren Schlißflächen grosse Polygone mit chromreicherem, hellerem Kern und stärker geätzten, dunkleren, nickelreichen Säumen zu beobachten sind. (Fig. 5 Tafel VII mit 30% Ni.)

Bei der magnetischen Untersuchung der Ni-Cr-Legierungen erwies es sich, dafs schon bei 90% Ni die Magnetisierbarkeit des Nickels bei Zimmertemperatur verschwunden ist. Um die Frage zu entscheiden, ob die Umwandlungstemperatur durch Cr-Zusatz erhöht oder erniedrigt wird, wurde eine Legierung von 98% Ni hergestellt und es zeigte sich, dafs ihre Umwandlungstemperatur um 100° gesunken war.

Tabelle 10.

Magnetische Umwandlung der Ni-Cr-Legierungen.

Gehalt an Ni in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	336
98	255	240

#### Die Nickel-Magnesiumlegierungen.

Über die Legierungen des Nickels mit Magnesium ist kaum etwas bekannt. In der Literatur findet sich nur eine Angabe von

PARKINSON,<sup>1</sup> der behauptet, daß die Metalle sich nicht legieren lassen, und neuerdings eine Arbeit von A. COEHN<sup>2</sup> und SIEMENS, die auf elektrolytischem Wege Nickel-Magnesiumlegierungen herstellten und angaben, daß Ni bis zu ca. 3% Mg in fester Lösung aufnimmt.

Gearbeitet wurde bis zu 40% Ni in Glasschmelzröhren in einer Wasserstoffatmosphäre und, da Nickel sich leicht in Magnesium löst, brauchte man nur wenig über die Temperatur des Beginnes der Krystallisation zu erhitzen, was mit einem Bunsenbrenner leicht zu erreichen war. Von 40% Ni an wurde im elektrischen Ofen in Porzellanröhren gearbeitet; über die Schmelzen strich ein schneller Wasserstoffstrom, wodurch Oxydation vermieden wurde. Magnesium greift Porzellan sehr stark an und es gelang nur durch schnelles Erhitzen die Perforation der Schmelzröhren zu vermeiden. Das Thermoelement konnte erst kurz vor der Aufnahme der Abkühlungskurven in die geschmolzene Legierung eingeführt werden. Versuche, die Metalle in Graphitröhren zu schmelzen, mißlingen, da sich dabei Carbide bildeten, ebenso erwiesen sich Schmelzröhren aus Magnesia als unbrauchbar, da Kohlenstoff aus dem elektrischen Ofen durch die Wände des Gefäßes in die geschmolzenen Metalle hineindifundierte. Der Abbrand konnte nicht durch Zurückwiegen der Legierungen bestimmt werden, da die Reguli sich nicht intakt vom Porzellan und der Schlacke befreien ließen. Es wurden daher Analysen aus verschiedenen Konzentrationsgebieten ausgeführt, wobei es sich ergab, daß sowohl in den nickel- sowie magnesiumreichen Legierungen der Gewichtsverlust an Magnesium nicht 0.2% überstieg, während in den mittleren Konzentrationen eine Abnahme des Magnesiumgehaltes von 0.5% gefunden wurde.

Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 11 zusammengefaßt und ins Diagramm Fig. 6 eingezeichnet.

Auf dem Kurvenast *FE* ist Nickel mit den Schmelzen im Gleichgewicht. Im Punkte *E* bei 1082° krystallisiert die Schmelze eutektisch, bei einer Zusammensetzung von 89% Ni. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei dieser Konzentration die Kurven der primären Krystallisation die Horizontale *ee'* schneiden und daß die eutektischen Zeiten hier ihr Maximum erreichen. Da noch bei 1% Mg ein deutlicher Haltepunkt auf der Abkühlungskurve gefunden wurde und die Zeiten auf der Horizontalen *ee'* erst bei 0% Mg Null werden, so krystallisiert aus der Schmelze reines Ni.

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* 20 (1867), 117.

<sup>2</sup> *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 591 und *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 299.

Tabelle 11.

Gewichts- prozent		Primäre Krystallis. in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Mg		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100	—	1452						
99	1	1435	1060	20				
95	5	1272	1077	85				
92	8	1155	1080	105				
90	10		1084	130				
87	13	1097	1080	70				
85	15	1140	1082	50				
82	18	1145						
80	20	1144			769	20		
75	25	1145			769	30		
70	30	1139			767	60		
65	35	1112			769	110		
60	40	1072			767	130	499	10
55	45	997			768	145	509	20
50	50	930			765	80	508	20
40	60	652					512	60
35	65	537					512	90
30	70	536					512	70
20	80	515					513	30
10	90	637					512	10
—	100	651						

Im Punkt *D* krystallisiert die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  aus der Schmelze. Für die Formel dieser Verbindung sprechen folgende Daten:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur der Horizontalen *ee'* verschwindet bei 82.6% Ni.

2. Bei 768° verschwindet die Zeitdauer auf der Horizontalen *Ce* bei 82.9% Ni.

3. Ein Schliff mit 83% Ni war homogen.

Die Formel  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  verlangt 82.8% Ni.

Die Kurve der primären Krystallisation konnte nicht zur Bestimmung der Formel der Verbindung benutzt werden, da die Temperatur des Beginnes der Krystallisation in den Schmelzen mit 75, 80 und 83% Ni konstant bei 1145° gefunden wurde. Da also hier ein Maximum nicht auftritt, sondern die Kurve des Beginnes der Krystallisation scheinbar ein horizontales Stück besitzt, so wäre es möglich, daß hier, ebenso wie beim  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , sich die Verbindung



$\text{Ni}_2\text{Mg}$  aus zwei flüssigen Schichten bildet. Doch da es hier nicht möglich war, nach dem Zusammenschmelzen längere Zeit zu warten, bis eine Trennung der beiden flüssigen Schichten sich vollzog, da

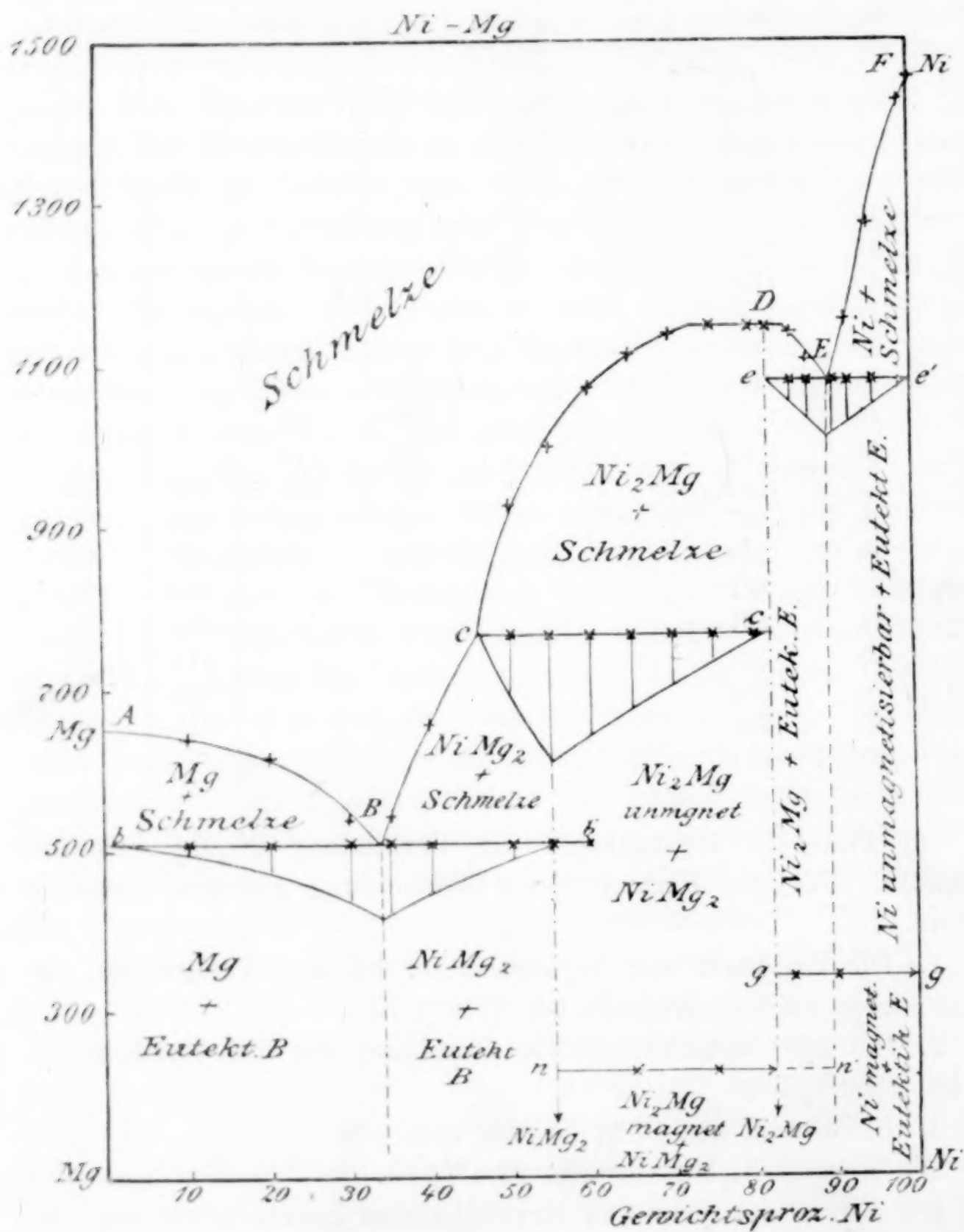
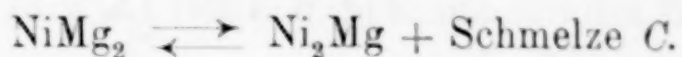


Fig. 6.

sonst das Schmelzrohr perforiert und die Lösung ausgelaufen und verbrannt wäre, so kann diese Frage nicht mit Sicherheit entschieden werden. Bei 768° reagiert die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  mit der Schmelze C unter Bildung einer zweiten Verbindung, der wahrscheinlich die

Formel  $\text{NiMg}_2$  zukommt. Bei Wärmeentziehung würde demnach die Verbindung sich nach folgender Gleichung bilden:



Auf der Horizontalen  $Cc$  wurde ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer bei 55% Ni gefunden. Für die Formel  $\text{NiMg}_2$  berechnen sich 54.65% Ni. Doch treten bei Bildung dieser Verbindung Umhüllungserscheinungen auf und daher wurden auf der Horizontalen  $bb'$  noch Haltepunkte bis zu 65% Ni gefunden. Infolgedessen ist auch ein Schliff mit 55% Ni nicht homogen, sondern besteht aus drei Krystallarten: die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$ , umhüllt von der Verbindung  $\text{NiMg}_2$  und zwischen dieser noch etwas Eutektikum (Fig. 3 und 4 Tafel VIII). Zweitens spricht für die Formel  $\text{NiMg}_2$  noch der Umstand, daß nach Extrapolation aus den eutektischen Zeiten bei 512° der Legierungen mit 35 und 40% Ni, wo Umhüllungen nicht auftreten können, die Zeitdauer der Krystallisation bei 54,9% Ni Null wird. Ein Versuch die Legierungen zu exponieren und auf diese Weise die Umhüllungen zu beseitigen, mißglückte, da die Schmelzröhren durchgefressen wurden und das Magnesium sich zu schnell oxydierte.

Der zweite eutektische Punkt  $B$  liegt bei 512° und einer Konzentration von 34% Ni. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei dieser Zusammensetzung die Kurven der primären Krystallisation  $AB$  und  $CB$  die eutektische Horizontale  $bb'$  schneiden und daß die Zeiten der Krystallisation hier ihr Maximum erreichen. Längs der Kurve  $AB$  scheidet sich primär Mg aus, da die Zeiten auf der Horizontalen  $bb'$  erst bei reinem Magnesium verschwinden. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte vollständig die Resultate der thermischen Analyse.

Zwischen 100 und 89% Ni war primär ausgeschiedenes Nickel, umgeben vom Eutektikum, zu sehen. Fig. 11 Tafel IX zeigt einen Schliff einer Legierung mit 95% Ni.

Fig. 10 Tafel IX gibt das Photogramm eines Schliffes von 90% Ni. Hier sieht man deutlich die schöne lamellare Struktur des Eutektikums.

Von 89—83% Ni sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  von demselben Eutektikum umgeben. Hier sind die Krystalle der Verbindung vom Ätzmittel stärker angegriffen als das Eutektikum (Fig. 9 Tafel IX mit 85% Ni).

Die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  krystallisiert in dünnen blätterförmigen

Krystallen, die sich leicht spalten lassen und mit bloßem Auge zu sehen sind. Die frische Schlifffläche hat eine rötliche Farbe und läuft an der Luft schnell an. Fig. 8 Tafel IX gibt das Photogramm eines Schliffes von 83% Ni.

Zwischen 83 und 55% Ni sind deutlich zwei Krystallarten zu sehen: die Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$ , die meistens aus großen Blättern besteht, die von der Verbindung  $\text{NiMg}_2$  umgeben sind. Die Verbindung  $\text{NiMg}_2$  ist stärker geätzt und erscheint daher dunkler als die Krystalle von  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  (Fig. 7 Tafel IX mit 70% Ni).

Auf Fig. 5 und 6 Tafel VIII mit 65 und 60% Ni sind außer diesen beiden Krystallarten noch Spuren vom magnesiumreichen Eutektikum zu sehen, das vom Ätzmittel ganz ausgefressen ist und daher auf dem Photogramm schwarz aussieht.

Wie schon erwähnt, konnte keine homogene Legierung, die aus der Verbindung  $\text{NiMg}_2$  bestand, erhalten werden. Fig. 3 und 4 Tafel VIII zeigen ein und denselben Schliff bei verschieden starker Vergrößerung. Man sieht die langen Nadeln der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$ , umgeben von den dunkler geätzten Krystallen der Verbindung  $\text{NiMg}_2$ , zwischen denen man noch Eutektikum findet.

Fig. 2 auf Tafel VIII gibt das Photogramm eines Schliffes von 35% Ni, man sieht hier die primär ausgeschiedenen  $\text{NiMg}_2$ -Krystalle, vom gut ausgebildeten, lamellaren Eutektikum *B* umgeben.

Von 35% Ni an bis zum Magnesium sieht man reines Mg, das vom Ätzmittel stark angegriffen ist, umgeben vom Eutektikum *B* (Fig. 1 Taf. VIII). Hier ist die Struktur des letzteren weniger deutlich zu erkennen, da nur schwach geätzt werden durfte, um das Mg nicht vollständig zu zerstören.

Auf eine empfindliche Magnetnadel wirkten die Legierungen von 100—55% Ni ein. Von reinem Nickel an nimmt der Magnetismus

Tabelle 12.

Die magnetische Umwandlung der Ni-Mg-Legierungen.

Gehalt an Ni in Gewichtsprozenten	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	340
90	350	345
85	355	335
82	235	230
75	235	235
65	230	235



beständig ab. Die Bestimmung der Temperatur der magnetischen Umwandlung ergab, daß die Umwandlungstemperatur des Ni durch Mg-Zusatz bis zu 83% Ni nicht geändert wird, was zu erwarten war, da die Konglomerate von 100—83% aus Nickelkrystallen und der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  bestehen.

Von 83—55% Ni wurde die magnetische Umwandlungstemperatur bei 235° gefunden. Bei dieser Temperatur wandeln sich die magnetisierbaren Krystalle der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Mg}$  in unmagnetisierbare um.

### Die Legierungen des Nickels mit Zink.

Über die Legierungen des Nickels mit Zink waren mir bei Beginn meiner Arbeit außer einer älteren Arbeit von SEEBECK<sup>1</sup> in den Poggendorfer Annalen, nur noch eine Arbeit von HEYCKOK und NEVILLE<sup>2</sup> bekannt. Die letzteren fanden, daß der Schmelzpunkt des Zinks durch geringen Nickelzusatz um ein Geringes erniedrigt wird.

Gearbeitet wurde in Porzellanröhren über dem Gebläse. Um die Metalle vor Oxydation zu schützen, wurde ein Wasserstoffstrom über die geschmolzenen Legierungen geleitet. In der Hoffnung ein leichteres Zusammenschmelzen der Metalle zu erzielen, benutzte ich nicht, wie bei den vorherigen Legierungen, Nickeldraht, sondern Nickel in Pulverform. Aus den Resultaten dieser Untersuchung glaubte ich auf eine Verbindung von der Formel  $\text{NiZn}_5$  schließen zu sollen. Da sich jedoch Nickelpulver nur sehr langsam im flüssigen Zink löste, konnte ich nur Legierungen bis zu 17% Ni herstellen.

Nach Beendigung der Arbeit erfuhr ich, daß die Ni-Zn-Legierungen gleichzeitig von Herrn V. TAFEL untersucht waren, und daß Herr TAFEL eine Verbindung  $\text{NiZn}_3$ , welche mit Zn bis zu 12.5% Ni eine Reihe von Mischkrystallen bildet, nachgewiesen hatte. Um die Differenz zwischen meinen Resultaten und denen von Herrn V. TAFEL aufzuklären, stellte ich Legierungen mit 17 und 21% Ni her, indem ich zu ihrer Herstellung Nickeldraht verwandte. Hierbei ergab sich, daß das kompakte Nickel sich erheblich schneller im flüssigen Zink löste als das Nickelpulver von MERCK, die so erhaltenen Legierungen waren vollständig homogen und die Lösung des Nickels ging besonders dann gut vonstatten, wenn ich dasselbe

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 10 (1827), 203.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. 71 (1897), 383.

in kleinen Portionen in das flüssige Zink eintrug. In dem auf diese Weise von mir untersuchten Konzentrationsgebiet von 0—21% Ni, stimmen meine Resultate mit denen von Herrn V. TAFEL in der Hauptsache überein.

In Tabelle 13 sind die Resultate der thermischen Untersuchung zusammengestellt und im Teildiagramm Fig. 7 eingezeichnet.

Tabelle 13.

Gewichtsprocente		Temperatur des Knickes in °	Haltepunkt	
Ni	Zn		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
—	100	419		
0.5	99.5		418	225
2	98	582	419	185
5	95	670	419	135
7.5	92.5	726	419	110
11	89	767	419	50
13	87	815	418	30
15	85	830		
17	83	833	Wendepunkt 745	
21	79	857	Wendepunkt 830	

Längs der Kurve *AB* beginnt die Krystallisation einer Reihe von Mischkrystallen, welche als Lösungen von Zink in der Verbindung

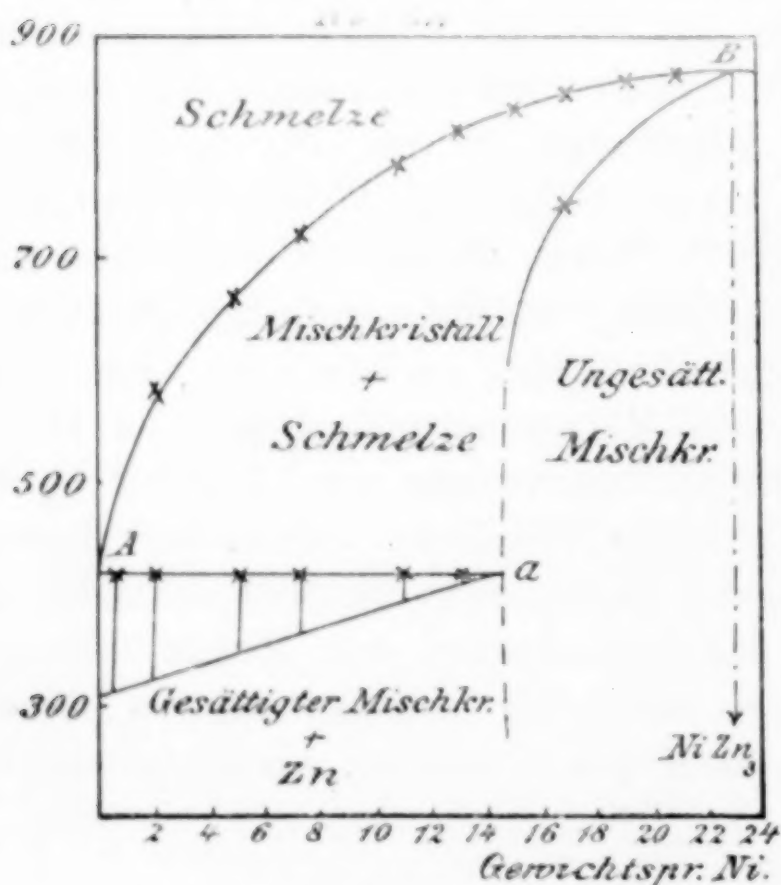


Fig. 7.

$\text{NiZn}_3$  aufzufassen sind. Zwischen 0 und 14.5% Ni erstarrt die Schmelze sekundär bei 419°, bei der Schmelztemperatur des Zinks. Eine Erniedrigung des Zinkschmelzpunktes konnte mit dem von mir benutzten Galvanometer nicht gefunden werden. Durch Extrapolation wurde gefunden, daß bei 14.5% Ni die Haltezeiten auf der Horizontalen *Aa* Null werden. Zwischen 14.5 und 23% Ni wurde auf den Abkühlungskurven nur

ein Knick mit deutlich ausgesprochenem Intervall gefunden, man hat es demnach mit einer Bildung von Mischkrystallen von  $\text{NiZn}_3$  mit Zn zu tun, der gesättigte Mischkrystall liegt bei ca. 14.5% Ni.

Die mikrographische Untersuchung bestätigte die Resultate der thermischen Analyse. Von 23—14.5% Ni waren die Legierungen ganz homogen und bei vorsichtigem Ätzen mit HCl-Dämpfen sah man feine Grenzlinien der Krystalle. Von 14.5—0% Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle umgeben von fast reinem Zn, doch waren Spuren eutektischer Struktur zu erkennen, was für die von HEYCKOK und NEVILLE und die von Herrn V. TAFEL<sup>1</sup> gefundene Schmelzpunkterniedrigung des Zn spricht.

Eine Differenz in den Resultaten von Herrn TAFEL und mir besteht daher nur bei der Bestimmung der Konzentration des gesättigten Mischkrystalles. Während Herr TAFEL den gesättigten Mischkrystall bei 12.5% Ni angibt, fand ich noch bei 13% Ni einen deutlichen Haltepunkt auf der Abkühlungskurve und dementsprechend auf der Schlifffläche der Legierung noch Eutektikum. Durch Extrapolation aus den Zeiten bei 419° finde ich den gesättigten Mischkrystall bei 14.5% Ni, doch waren möglicherweise meine Schmelzen mit 11 und 13% Ni nicht oxydfrei.

Bei Zimmertemperatur waren alle von mir untersuchten Ni-Zn-Legierungen unmagnetisierbar.

#### Die Legierungen des Nickels mit Cadmium.

Zum Schluß untersuchte ich die Legierungen des Nickels mit Cadmium, doch mußte ich mich auch hier mit der Untersuchung nur eines kleinen Konzentrationsgebietes von 0—15% Ni begnügen, da die Verluste an Cadmium durch Sieden schon bei 20% Ni sehr groß sind.

Angaben über Ni-Cd-Legierungen sind mir nicht bekannt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie auch bei den Ni-Zn-Legierungen. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tabelle 14 zusammengefaßt und in Fig. 8 eingezeichnet.

Durch diese Untersuchung ist die Bildung einer Verbindung von der Formel  $\text{NiCd}_4$  wahrscheinlich gemacht.

Auf der Horizontalen CB scheidet sich eine Krystallart  $x$  primär aus, welche bei 501° mit der Schmelze unter Bildung der Verbindung  $\text{NiCd}_4$  reagiert. Die Zeitdauer der Reaktion konnte nicht für die Bestimmung der Verbindung benutzt werden, da sie zu

<sup>1</sup> *Metallurgie* 4 (1907), 781.



Tabelle 14.

Gewichtsprozent Ni      Cd		Temp. d. Be- gins d. Kry- stallis. in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Cd		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
—	100	321	Zeitd. 260''					
5	95	462	321	160				
10	90	502	322	60				
13	87				501	65	404	10
15	85	641	641		502	60	405	30

unregelmäßig mit der Konzentration sich änderte. Dagegen verschwinden die Haltezeiten bei 321° bei einer Konzentration von 12% Ni und eine Legierung dieser Zusammensetzung bestand

aus nur einer Krystallart. Für die Formel  $\text{NiCd}_4$  berechnen sich 11.53% Ni.

Bei 404° tritt im festen Zustande eine Reaktion auf, deren Wärmeeffekt auf den Abkühlungskurven deutlich zu bemerken ist. Diese Reaktion ist mit einer starken Volumvergrößerung verbunden, da bei dieser Temperatur die Schmelzröhren regelmäßig gesprengt wurden.

Längs der Kurve  $BA$  scheidet sich die Verbindung  $\text{NiCd}_4$  primär aus der Schmelze aus. Bei 321° krystallisiert reines Cd, das bei seiner Schmelztemperatur kein Ni löst.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 5 und 10% Ni sind

zwei Krystallarten zu sehen, primär ausgeschiedenes  $\text{NiCd}_4$ , umgeben von Cd. Eine Legierung mit 12.03% Ni ist homogen. Die Legierungen mit 13 und 15% Ni bestanden wieder aus zwei Krystallarten, von denen die eine sich beim Ätzen mit HCl-Dämpfen wie die Verbindung  $\text{NiCd}_4$  verhielt.

Wie die Ni-Zn-Legierungen, so waren auch die Ni-Cd-Legierungen bis zu 15% Ni bei Zimmertemperatur unmagnetisierbar.

In folgender Tabelle (15) sind die Hauptresultate der Arbeit zusammengestellt:

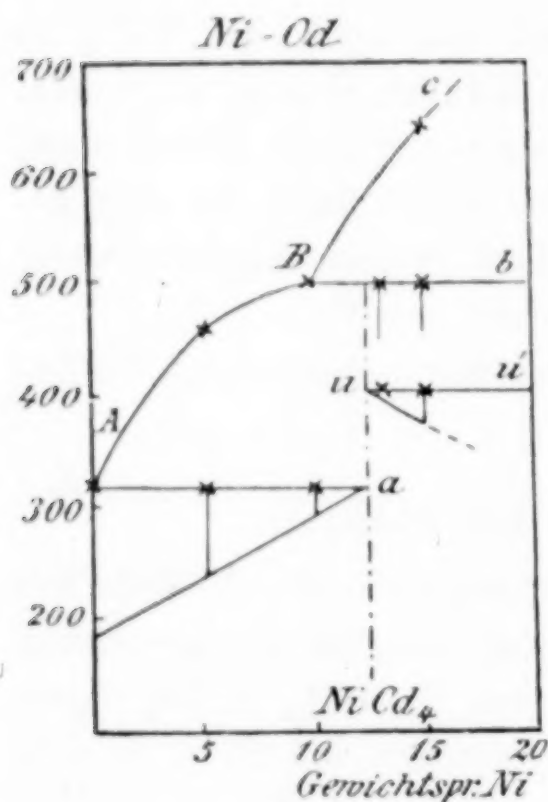


Fig. 8.

Tabelle 15.

Die Legierungen	Mischbarkeit im flüssigen Zustande	Mischbarkeit im festen Zustande	Verbindungen
Ni—Sn	Mischungslücke zwischen 26—45 % Ni, 3.5—18 % Ni	von 100—85 % Ni	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> SnNi <sub>4</sub> Sn
Ni—Pb	Mischungslücke zwischen 16—72 % Ni	von 100—98 % Ni	keine
Ni—Tl	Mischungslücke zwischen 0—90 % Ni	von 100—97 % Ni	keine
Ni—Bi	vollständige	v. 100—99.5 % Ni	NiBiNiBi <sub>3</sub>
Ni—Cr	vollständige	v. 100—42.5 % Ni von 42—0 % Ni	keine
Ni—Mg	vollständige	keine	Ni <sub>2</sub> Mg, NiMg <sub>2</sub>
Ni—Zn	vollständige bis zu 27 % Ni	von 14.5—23 % Ni	NiZn <sub>3</sub>
Ni—Cd	vollständige bis zu 15 % Cd	keine bis zu 15 % Cd	NiCd <sub>4</sub>

Zum Schluß sei es mir gestattet Herrn Professor Dr. G. TAMMANN für seine Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand aufrichtigst zu danken.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen 9. November 1907.

## Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Mercurisalze entstehen.<sup>1</sup>

Von

D. STRÖMHOLM.

Unter den ziemlich zahlreichen Gruppen von anorganischen Verbindungen, wo eine systematische Revisionsarbeit vonnöten zu sein scheint, ist obige eine unter den mehr auffallenden. Wenn man die langen Listen der Handbücher auf verschiedenen, meist amorphen Verbindungen untersucht, welche aus einer einzigen Kombination, wie z. B. Ammoniak-Quecksilberchlorid oder Ammoniak-Quecksilberniträt erhalten sind, bekommt man den Eindruck, daß eine planmäßige Untersuchung die Chemie dieser Stoffe erheblich vereinfachen würde. Die große Menge verschiedenartiger Formeln zeigt ebenso, daß eine von rationellen Prinzipien heraus vorgenommene Systematisierungsarbeit vonnöten ist.

Die Körper, welche aus Ammoniak und Mercurisalzen  $\text{HgAc}_2$  entstehen, können am besten in zwei Gruppen zergliedert werden, nämlich teils Körper wo  $\text{Hg} : \text{Ac} = 1 : 2$ , teils Körper wo  $\text{Hg} : \text{Ac} > 1 : 2$ . So z. B. gehören von den Chlorverbindungen das sogen. schmelzbare Präzipitat  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$  zu jener Gruppe, das unschmelzbare Präzipitat  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  und das Chlorid von MILLONs Basis  $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  zu dieser Gruppe. Eine andere, mehr aus praktischen als theoretischen Rücksichten befriedigende Einteilung wäre in Körper mit  $\text{N} : \text{Ac} = 1 : 1$  und mit  $\text{N} : \text{Ac} < 1 : 1$  (Körper mit  $\text{N} : \text{Ac} > 1 : 1$  kaum bekannt).

Die zur ersteren Gruppe ( $\text{Hg} : \text{Ac} = 1 : 2$ ) gehörenden Körper glaube ich nun unzweifelhaft als ammoniakalische Verbindungen

<sup>1</sup> Schon zum größten Teil schwedisch im Archiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 2, Nr. 23 (1906), publiziert.



aufzufassen zu sein. In der Literatur ist nun außer dieser Auffassung, welche natürlich betreffend der Ausführung im einzelnen von den verschiedenen Theorien über ammoniakalische Verbindungen im allgemeinen abhängig gewesen, noch eine zweite zum Ausdruck gekommen, indem man alle diese Ammoniakderivate unter ein einziges Schema zusammenzufassen gesucht. Der letzte und am meisten bekannte Versuch in dieser Richtung rührt von RAMMELSBURG<sup>1</sup> her, dessen Auffassungsweise seither von PESCI<sup>2</sup> so konsequent als nur möglich über das ganze Gebiet durchgeführt worden ist. Unter den in fester Form existenzfähigen Körpern mit  $\text{Hg}:\text{Ac} = 1:2$  sind die Diaminverbindungen bei weitem die wichtigsten; sie geben bei Behandlung mit Wasser  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ab und gehen in Verbindung von der zweiten Typengruppe über, zuletzt in Salze von MILLON'S Basis, welche RAMMELSBURG und PESCI  $\text{N}^v\text{Hg}_2\text{Ac}$  schreiben; diese Reaktion ist reversibel. Sie legen nun diese letzterwähnte Verbindung für den ganzen Systematisierungsversuch zugrunde und fassen alle anderen Typen als Doppelsalze von dieser Grundsubstanz mit  $\text{NH}_4\text{Ac}$  auf, z. B. die Diaminverbindungen als  $\text{NHg}_2\text{Ac} + 3\text{NH}_4\text{Ac}$ . Als Beweis werden einige Reaktionen angeführt, nämlich die oben angeführte reversible Reaktion mit Ammoniumsalzen und andere welche in direktem Zusammenhange mit dieser Reaktion stehen; daß nämlich das schmelzbare Präcipitat  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$  bei Behandlung mit Kalilauge  $\frac{3}{4}$  von seinem Stickstoff als Ammoniak abgibt, das unschmelzbare Präcipitat  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  in derselben Weise die Hälfte, während in beiden Fällen das Chlorid von MILLON'S Basis zurückbleibt; weiter, daß sämtliche hierhergehörende Verbindungen, wenn sie mit einer Lösung von Chlorammonium oder einem anderen Ammoniumsalze versetzt werden und über Schwefelsäure dargestellt werden, an diese eine bestimmte Menge Ammoniak abgeben. Dieses beruht natürlich darauf, daß die immer entstehende Diaminverbindung in Lösung weitgehend dissoziiert ist, aber PESCI glaubt jedoch, daß man durch Bestimmung der abgegebenen Menge Ammoniak entscheiden kann, welcher großer Teil des gesamten Stickstoffgehaltes ursprünglich in der Grundkomplexe  $\text{NHg}_2\text{Ac}$  gebunden war. Diese Auffassung hat so viel Aufmerksamkeit gewonnen, daß sie in DAMMERS bekanntem Handbuche der ganzen Darstellung zugrunde gelegt ist. HOFMAN und MARBURG<sup>3</sup> haben schon die Beweiskraft

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 38, 558.

<sup>2</sup> *Gazz.* 19, 509; 20, 485 u. a.

<sup>3</sup> *Ann.* 305, 191.

einiger dieser Reaktionen bestritten, aber PESCI<sup>1</sup> hat seine Auffassung aufrecht gehalten. — Meinetwegen kann ich nur sagen, daß ich die sämtlichen angeführten Gründe völlig wertlos für die Beurteilung der Formel finde. Es ist nämlich sowohl aus der zuletzt angeführten Reaktion wie aus anderen Gründen sicher, daß diese Körper in Lösung weitgehend dissoziiert sind; es können in der Lösung nebeneinander eine Menge Systeme, welche miteinander im Gleichgewicht sind, vorkommen; man kann dann nicht aus dem Umstand, daß zwei verschiedene feste Substanzen gleichzeitig mit einer ähnlichen Mischung im Gleichgewicht stehen, den Schluss ziehen, daß ihre Formeln in irgendeinem einfachen, aus der Zusammensetzung der Flüssigkeit leicht zu entnehmenden Zusammenhang miteinander zu stellen seien. Ein ähnlicher Satz gilt mehr oder weniger für nicht dissoziierte Körper, für organische Stoffe, ebenso für mehr beständige ammoniakalische Verbindungen, aber nicht für ähnliche Stoffe wie die hier vorliegenden. Wie unsicher ähnliche Schlüsse sind, ist leicht zu zeigen: einerseits besteht in Anwesenheit von Wasser das Gleichgewicht  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , andererseits bestehen in trockenem Zustande Gleichgewichte von dem Typus  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{HgCl}_2$ . Wenn man aus diesen Relationen Schlüsse über die Formel ziehen wollte, würde man in den zwei Fällen völlig verschiedene Resultate bekommen; aber ähnliche Schlüsse sind als unbefugt abzuweisen. Von den Formeln, welche man für ähnliche Körper aufstellt, muß man nicht so viel verlangen wie von den Formeln für organische Körper. Die Hauptforderung ist nur, daß das benutzte Schema so ungezwungen und geschmeidig als möglich alle gekannten Verbindungen der Gruppe aufzunehmen vermag; natürlich ist, daß wenn man durch Untersuchungen auf die Lösungen irgendeine Kenntnis über die der existierenden Molekularten bekommen kann, auch hierauf Rücksicht zu nehmen ist. — Aus mehreren Gründen müssen nun die RAMMELSBERG-PESCISCHEN Formeln als unangemessen und geradezu unmöglich angesehen werden. Die komplizierten und unerquicklichen Formeln, welche PESCI und seine Schüler sowie RAY oft konstruieren müssen, um sein Schema durchzuführen, machen keinen günstigen Eindruck. — Das Schema zerbricht weiter völlig die Analogien, welche zwischen den Ammoniakderivaten und den Aminderivaten bestehen, was schon HOFMAN und MARBURG als den bündigsten Teil ihrer Kritik scharf

<sup>1</sup> *Gazz.* 30, 1. 130.



hervorgehoben. So sind von den drei Basen Ammoniak, Benzylamin und Pyridin Verbindungen mit Quecksilberchlorid bekannt, welche auf 1  $\text{HgCl}_2$  2 Mol. der Base enthalten. Diese Verbindungen, welchen am meisten ungezwungen ganz gleichartige Formeln zuerteilt werden, schreibt uns PESCI so:  $\text{NHg}_2\text{Cl} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHHgCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ ;  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{HgCl}_2$ . — Weiter erheischen die RAMMELSBURG-PESCISchen Formeln dringend, daß diese Doppelsalze von Ammonium von Doppelsalzen von Metallen, wie z. B. Kalium, entsprochen werden; ähnliche sind jedoch nicht in der Literatur erwähnt und, wie ich weiter unten zeigen werde, existieren auch nicht. Zuletzt und als am meisten beweisend mag angeführt werden, daß, wie unten gezeigt werden wird, es angenommen werden muß, daß in den Lösungen dieser Körper (in ammoniumsalzhaltigem Wasser) wirkliche ammoniakalische Verbindungen bestehen; natürlich kann man dann mit gutem Recht annehmen, daß ein ähnlicher fester Körper wie  $(\text{NH}_3)_2\text{HgAc}_2$  als eine ammoniakalische Verbindung aufzufassen sei.

Betreffend der zweiten Gruppe hierhergehörender Körper ( $\text{Hg}:\text{Ac} > 1:2$ ) ist es schwieriger, sichere Formeln anzugeben. — Diese Schwierigkeit ist jedoch bei den wasserfreien Körpern weniger fühlbar. Von ähnlichen Substanzen habe ich bei den Ammoniakderivaten nur Repräsentanten für zwei Typen 1.  $\text{NHg}_2\text{Ac}$  und 2.  $\text{NH}_2\text{HgAc}$  gefunden; Körper mit dem Verhältnis  $\text{Hg}:\text{Ac}$  größer als in 1, ebenso wie Zwischenglieder zwischen 1 und 2, scheinen nicht zu existieren. Betreffend Zwischenglieder zwischen 2 und dem Diamintypus dürften solche bei der Chloridreihe nicht existieren; bei der Nitratreihe, wo die Untersuchung weniger beweisend ist, habe ich wenigstens keine bekommen. Von den Derivaten von primären Aminen habe ich auch Repräsentanten für zwei Typen bekommen, 1.  $(\text{RN})_2\text{Hg}_3\text{Ac}_2$  und 2.  $\text{RNHHgAc}$ . Für die Formulierung der Ammoniakderivate gibt es, wenn wir von der RAMMELSBURG-PESCISchen absehen, in der Literatur zwei Vorschläge: sie werden aufgefaßt entweder als Derivate von einem Ammoniumsalze, so daß zwei oder vier Wasserstoffatome durch einen bzw. zwei Quecksilberatome ersetzt worden sind oder als Derivate von Ammoniak, so daß Wasserstoff von dem einwertigen Radikal  $\text{HgAc}$  oder von dem zweiwertigen Atom  $\text{Hg}$  ersetzt ist. Im allgemeinen hat man  $\text{NH}_2\text{HgAc}$  als ein Ammoniakderivat,  $\text{NHg}_2\text{Ac}$  als ein Ammoniumderivat aufgefaßt. In der Tat entsprechen beide Formeln gleich gut seinem Zweck, beide Schemata umfassen gleich gut das Gebiet. Nun hat



wohl die Ammoniumformel für quecksilberchloridreiche Stoffe eine etwas größere Kapazität; so z. B. könnte man aus  $(\text{RN})_2\text{Hg}_3\text{Cl}_2$  bei Addition von  $\text{HgCl}_2$  nach der Ammoniakformel höchstens ein Körper  $\text{RN} = (\text{HgCl})_2$ , nach der Ammoniumformel auch ein Körper  $\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ (\text{HgCl})_3 \end{smallmatrix}$  erwarten; in der Tat habe ich nun bei Äthylamin einen Körper, welcher letzterer Formel entspricht, bekommen, aber dies kann keine Entscheidung herbeiführen, denn er wird ebensogut als Additionsderivat, z. B.  $\text{RN} = (\text{HgCl})_2 + \text{HgCl}_2$ , geschrieben. Unter solchen Umständen sind irgendwelche bindenden Gründe für diese oder jene Auffassung gar nicht zu finden; es ist angesehen worden, daß der Umstand, daß MILLON'S Basis, mit den Lösungen von Alkalisalzen geschüttelt, nach GERRESHEIM<sup>1</sup> den negativen Radikal aufnimmt, so daß reines Alkalihydrat zurückbleibt, dafür spreche, daß MILLON'S Basis eine so starke sei, daß die Ammoniumformel vorzuziehen wäre. In der Tat ist es deutlich, daß der angeführte Grund wohl nicht aller Beweiskraft entbehrt, aber jedoch gar nicht entscheidend ist. Wenn ich also keine entscheidenden Gründe finden kann, finde ich es jedoch völlig unzweckmäßig, ein Schema für den einen, ein anderes für den anderen Körper zu benutzen; ich ziehe im folgenden die Ammoniakformel vor, welche mehr gleichartig mit auf anderen Gebieten benutzten Formeln zu sein scheint, während dagegen metallsubstituierte Ammoniumsalze nicht sicher bekannt sind.

Größere Schwierigkeiten begegnet man bei den zu dieser Gruppe gehörenden Körpern, welche Wasser enthalten. Hier ist eine ganze Menge verschiedenartiger Schemata möglich und diese Möglichkeiten sind in der Literatur recht gewissenhaft ausgenutzt. Eine ähnliche Verbindung wie  $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  kann man schreiben teils wie ich es eben getan habe, als ein Wasseradditionsprodukt von  $\text{NHg}_2\text{Cl}$ , teils so, daß das Wasser in die Formel eingezogen

wird, entweder  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{HgOH} \\ \diagup \\ \text{HgCl} \end{smallmatrix}$ , oder als ein  $\text{HgO}$ -Additionsderivat von

$\text{NH}_2\text{HgCl}$ , z. B.  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \diagdown \\ \text{HgO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$ , oder  $\text{NH}_2\text{Hg}(\text{HgO})\text{Cl}$ , oder wie man sonst den Körper als ein basisches Salz formulieren will; diese Formeln können natürlich leicht in das Ammoniumsalzschema eingefügt werden. Wenn die Substanz noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthielte,

<sup>1</sup> Ann. 195, 373.

könnte sie auch als ein basisches Salz des Diaminchlorids, also  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$ , geschrieben werden. Wasserfrei sind nun von den von mir untersuchten Verbindungen das Amidchlorid und (entgegen Literaturangaben) das Amidnitrat, ebenso die Derivate von Aminen. Es sind also nur die Verbindungen von dem Typus  $\text{NHg}_2\text{Ac}$ , für welche die Frage von Gewicht ist; einige sind wasserfrei, wie Jodid (nach FRANÇOIS)<sup>1</sup> und Nitrat, aber sehr viele sind wasserhaltig und halten oft das Wasser stark gebunden; in der Literatur werden diese („Salze von MILLONs Basis“) oft von jenen prinzipiell geschieden; noch der jüngste Systematiker auf diesem Gebiete, FRANKLIN,<sup>2</sup> scheidet die wasserhaltigen und wasserfreien Verbindungen voneinander. Für eine solche prinzipielle Unterscheidung habe ich jedoch keinen dringenden Grund gefunden. Nur ein solcher scheint mir gut denkbar, daß nämlich die Formel mit Krystallwasser nicht alle gekannten Verbindungen aufnehmen kann; in der Tat haben alle anderen Formeln größere Kapazität, so daß man erwarten könnte, daß noch die Salze von MILLONs Basis unter weiterer Abspaltung von  $\text{NH}_4\text{Ac}$  weitere zu dieser Klasse gehörende Körper geben könnten, daß von primären Aminen Derivate von dem Typus der MILLONschen Salze existieren könnten u. s. f. Nun sind die in der Literatur angegebenen Trimerkur-Ammoniumverbindungen sicherlich zu streichen; betreffend der Derivate von primären Aminen habe ich, da in der Literatur ein Äthylaminderivat vom Typus der MILLONschen Salze beschrieben war, eingehend die Äthylaminquecksilberchloridderivate untersucht und gefunden, daß kein Derivat mit dem Verhältnis  $\text{Hg}:\text{Cl} > 3:2$  existiert, was auch für andere von mir untersuchten primären Amine gilt. Also ist einerseits die Formel mit Krystallwasser diejenige, welche die kleinste Kapazität besitzt, andererseits hat man in manchen Fällen Verbindungen dargestellt, welche gerade bei der Grenze dieser Kapazität liegen, aber noch nie eine, welche diese Grenze überschreitet; so lange dies das letzte Wort der Untersuchung ist, finde ich es am besten, gerade diese Formel anzunehmen, und ich sondere deshalb im folgenden die wasserhaltigen Verbindungen nicht von den wasserfreien. Wir bekommen folgende Tabelle, welche alle hierhergehörenden völlig sicheren Verbindungen aufnimmt.

A.  $\text{Hg}:\text{Ac} = 1:2$ . Ammoniakalische Verbindungen.

B.  $\text{Hg}:\text{Ac} > 1:2$ .

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 130, 572.

<sup>2</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 35.

$\alpha$ .  $N:Ac = 1:1$ .

Von Ammoniak 1.  $N \begin{smallmatrix} H \\ H \\ HgAc \end{smallmatrix}$ , 2.  $N \begin{smallmatrix} Hg \\ HgAc \end{smallmatrix}$  (oft krystallwasserhaltig)

Von primären Aminen 1.  $N \begin{smallmatrix} R \\ H \\ HgAc \end{smallmatrix}$ , 2.  $N \begin{smallmatrix} R \\ Hg \\ HgAc \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} R \\ N \\ HgAc \end{smallmatrix}$ .

$\beta$ .  $N:Ac < 1:1$ . Einheitliche Formeln für diese Körper könnten so geschrieben werden, daß mehr als ein Wasserstoffatom durch das Radikal  $HgAc$  ersetzt werde und in der Tat könnte, wie schon oben angedeutet, beim Benutzen von der Ammoniumformel sogar sämtliche bekannte Vertreter dieser Gruppe unter solche Formeln gebracht werden. Jedenfalls ist die Kenntnis von diesen Körpern noch nicht sehr bündig, und ich ziehe es daher vor, sie als Additionsderivate von  $HgAc_2$  zu Körpern von den Typen  $B\alpha$  zu schreiben.

Von den Typen  $B\alpha$  ist der Typus 2 für Derivate von primären Aminen neu, dagegen findet man in der Literatur Angaben über Ammoniakderivate von einem analogen Typus, welche ich jedoch noch nicht habe bestätigen können.

Die experimentelle Untersuchung zerfällt in vier Teile; 1. Die Kombination  $NH_3-HgCl_2$ , 2. die Kombination primärer Amin- $HgCl_2$ , wo jedoch nur Körper von den Typen B untersucht sind, am eingehendsten bei Äthylamin, 3. die Kombination  $NH_3-Hg(NO_3)_2$  und 4. Pyridin-Quecksilbersalz, wo nur einige Löslichkeitsbestimmungen gemacht sind.

#### Die Kombination $NH_3-HgCl_2$ .

Das Prinzip der Untersuchung war im allgemeinen, daß zu einer reinen Verbindung wachsende Mengen Wasser gesetzt wurden und jedesmal die entstandene Konzentration von  $NH_4Cl$  bei Gleichgewicht bestimmt. So lange diese sich konstant hält, liegen natürlich zwei Verbindungen auf dem Boden, wenn sie nach dem Maße der Verdünnung sinkt, liegt eine homogene Verbindung vor.

Für den ersten Teil der Versuchsreihe, die Zersetzung des Diaminchlorids  $(NH_3)_2HgCl_2$  wurde jedoch das Programm bedeutend geändert. Es gibt nämlich in der Literatur eine ähnliche systematische Untersuchung veröffentlicht, nämlich über die Jodverbindungen von FRANÇOIS,<sup>1</sup> welcher gezeigt hat, daß  $(NH_3)_2HgJ_2$  direkt in  $NHg_2J$

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 130, 335 (und 1024).



übergeht; jedoch hat er auch ein metastabiles Salz  $\text{NH}_2\text{HgJ}$  beobachtet. Diese Reihe kann jedoch nicht mit Wasser ausgeführt werden, weil dann  $\text{HgJ}_2$  ausfallen würde, sondern mit Ammoniaklösung, und er hat nun gleichzeitig die Zusammensetzung der Lösung bei verschiedenen Gehalten an Ammoniak bestimmt. Er fand dann, daß sowohl der Hg-Gehalt wie der  $\text{NH}_4\text{J}$ -Gehalt der Lösung enorm anstieg als der  $\text{NH}_3$ -Gehalt vergrößert wurde. Eine theoretische Diskussion teilt er nicht mit; jedoch ist es klar, daß die Beobachtung von Interesse ist, da das Ansteigen der Hg-Gehalte wahrscheinlich als ein Beweis für das Vorkommen von höheren ammoniakalischen Verbindungen in der Lösung zu deuten ist, während daß das Ansteigen der  $\text{NH}_4\text{J}$ -Gehalte theoretisch unerklärt dasteht. Ich glaubte daher, daß es von Interesse sei, auch bei dem Chlorid Bestimmungen über die Zusammensetzung der über zwei Phasen gesättigten Lösung bei wechselndem  $\text{NH}_3$ -Gehalte zu machen.

Ich will zuerst die Methoden erwähnen, welche ich für die Analyse von festen Stoffen oder von Lösungen benutzt habe. In festen Stoffen wurden Hg und N derart bestimmt, daß die Substanz in Salzsäure gelöst (Lösungen wurden nur mit Salzsäure angesäuert), dann mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt wurde;  $\text{HgS}$  wurde gewogen; das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde gewogen; beim Abdampfen der sauren Lösung kann kein Verlust erlitten werden und sobald festes Salz sich auszuscheiden anfängt, wird die Erhitzung moderiert, so daß das Wasserbad nur noch gelinde erhitzt ist; unter diesen Umständen wurde niemals ein Verlust an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beobachtet. — Für die Bestimmung von Cl in Lösungen wie in festen Körpern wurde mit Schwefelsäure angesäuert, bzw. in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt; das Filtrat von  $\text{HgS}$  stand einige Zeit, so daß das meiste  $\text{H}_2\text{S}$  verdunstete, dann wurde reiner  $\text{CuSO}_4$  in geringem Überschuß zugefügt, filtriert, aus dem Filtrat wurde  $\text{AgCl}$  gefällt; in der  $\text{CuS}$ -Fällung habe ich nur höchst kleine Spuren von Cl gefunden, die Methode kann daher keine Fehler herbeiführen. — Feste Stoffe, welche nicht leicht in Schwefelsäure löslich waren, wurden mit Kalk geglüht.

Ammoniakalische Lösungen im Gleichgewicht mit dem System  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 - \text{NH}_2\text{HgCl}$ .

Überschüssiges Diaminchlorid wurde während 5 Tage mit der Ammoniaklösung geschüttelt, dann wurde Analyse gemacht. In einigen Fällen wurde dann eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in derselben

Ammoniaklösung von einer ein wenig höheren  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration als die über die Kombination gesättigte zugesetzt, dann wurde während weiterer 5 Tage geschüttelt; die so bekommenen Werte sind mit *a* nach der Ziffer ausgezeichnet. In der Tabelle steht zuerst die Nummer des Versuches, die die Konzentrationen von  $\text{NH}_3$ , Hg und Cl in Äquivalentnormalität, so die Konzentration von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , durch Abziehen von  $C_{\text{Hg}}$  von  $C_{\text{Cl}}$  bekommen. Die Bedeutung der übrigen Kolumnen wird später erwähnt. — Die Temperatur  $17.5^\circ$ .

Nr.	$C_{\text{NH}_3}$	$C_{\text{Hg}}$	$C_{\text{Cl}}$	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$C^2\text{NH}_3/C_{\text{Hg}}$	$\left[1 - \frac{C_{\text{NH}_3}}{14.1}\right] \frac{C^2\text{NH}_3}{C_{\text{Hg}}}$
[1	0	0.00529	0.38687	0.38158]	—	—
2	0.0931	0.00047	0.40556	0.40509	—	—
3	0.19	0.00034	0.41180	0.41146	—	—
4	0.465	0.00108	0.41539	0.41431	200	193
4a	0.465	0.00108	0.43653	0.43545	200	193
5	0.93	0.00280	0.41759	0.41479	309	288
6	1.86	0.00826	0.41550	0.40724	419	356
7	3.697	0.02665	0.40277	0.37612	513	378
7a	3.697	0.02685	0.40316	0.37631	513	378
8	4.604	0.03878	0.39835	0.35957	547	368
9	5.340	0.04712	0.41034	0.36322	605	354
10	6.078	0.05801	0.42021	0.36220	637	356

Ich bemerke zuerst, daß der Wert 1, für reines Wasser, welcher nicht in derselben Versuchsreihe als die anderen erhalten wurde, vielleicht nicht den anderen völlig vergleichbar ist. — Ich will dann zuerst die Werte für die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen diskutieren. — FRANKLIN<sup>1</sup> hat für reines Wasser die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration von 0.49 norm. bei  $25^\circ$  (nach Privatmitteilung) gefunden, wobei der Temperaturkoeffizient nicht unbedeutend ist. — Wir sehen, daß die Werte 7 und 7a identisch sind, dagegen 4 bedeutlich niedriger als 4a; also war bei den höheren Ammoniakkonzentrationen das Gleichgewicht nach 5 Tagen erreicht, dagegen nicht bei den niederen, die Zahlen sind in jenen Fällen exakt, in diesen zu niedrig. Wir sehen, daß die Zahlen nicht völlig konstant sind. Bei den niederen Ammoniakgehalten steigen sie schwach bei steigendem  $\text{NH}_3$ -Gehalt; ob dies eine theoretische Bedeutung hat, muß unentschieden bleiben, denn es ist möglich, daß die Ansteigung nur scheinbar ist und dadurch völlig zu erklären, daß der Abstand

<sup>1</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 40.



von der wirklichen Gleichgewichtskonzentration gröfser ist, um so niedriger der  $\text{NH}_3$ -Gehalt zufolge des oben gezeigten Vermögens des Ammoniaks, den Eintritt des Gleichgewichtszustandes zu beschleunigen, so dafs vielleicht die Gleichgewichtskonzentrationen bei niederen  $\text{NH}_3$ -Gehalten ziemlich gleich sind. Bei höheren  $\text{NH}_3$ -Gehalten wird ein ausgesprochenes Sinken der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen bei steigendem  $\text{NH}_3$ -Gehalt (von 0.425 [Mittel zwischen 4 und 4a] zu etwa 0.36) beobachtet. Die Gleichgewichtsgleichung  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{HgCl}$  zeigt, dafs wenn die zwei quecksilberhaltigen Körper auf dem Boden liegen, die Gleichung  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = K$  gelten mufs. Oder anders geschrieben: Wenn wir die Gleichung  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2 + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_3 + \text{Cl}' + \text{H}_2\text{O}$  einsetzen, gibt diese  $C_{\text{OH}'} = K C_{\text{NH}_3} C_{\text{Cl}'}$  oder mit Berücksichtigung von  $C_{\text{OH}'} = k \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4}}$  endlich  $C_{\text{NH}_4} \cdot C_{\text{Cl}'} = K$ .

Der Ammoniakgehalt kann, so lange dieselben Substanzen auf dem Boden liegen, nur derart auf die Sättigungskonzentrationen einwirken, dafs es die Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ändert. Die Gleichung  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = k$  sagt, dafs in den verschiedenen Lösungen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  immer mit demselben Partialdruck auftreten mufs, das heifst, dafs die verschiedenen Sättigungskonzentrationen ungefähr denselben Bruchteil der Sättigungskonzentration über reinem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  betragen müssen. Ich habe daher die Löslichkeit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser und in zwei Ammoniakproben bei  $17.5^\circ$  bestimmt. Analyse ist durch Cl-Bestimmung in einer abgemessenen Probe gemacht; mit  $C_{\text{NH}_3}$  wird der  $\text{NH}_3$ -Gehalt der entstandenen Lösung gemeint.

$C_{\text{NH}_3}$	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$
0	5.4346
0.15	5.4200
4.757	5.0816

Ob die Werte, welche für reines Wasser höher als die Literaturangaben sind, absolut völlig richtig sind, habe ich nicht näher untersucht, aber die relative Richtigkeit ist dagegen unzweifelhaft; wir finden ein Sinken von etwa 7%. Das Sinken des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehaltes von 4—4a zu 8, wo die Erhöhung des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes etwa entsprechend ist, betrug 15%. Nun ist es ja jedoch das Produkt  $C_{\text{NH}_4} \cdot C_{\text{Cl}'}$ , welches das Gleichgewicht bestimmt, und in 8 gibt es nun vielmehr Chlor als Aminchlorid (jedoch von unbekannter Dissoziation) als in 4. Da nun hinzukommt, dafs eben der Wert 8,



wenn wir die umgebenden Werte betrachten, auffallend niedrig und vielleicht nicht fehlerfrei vorkommt, so kann man sagen, daß in den Werten für die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen kaum etwas theoretisch Abnormes vorliegen dürfte.

Ich gehe dann zur Diskussion der Werte für die Hg-Konzentrationen über. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist zwar klein, jedoch vielfach größer als in den schwach ammoniakhaltigen Lösungen 2 und 3. Dies kann nur in einer Weise gedeutet werden; in der Lösung ist das Diaminchlorid weitgehend in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HgCl}_2$ , bzw. eine niedere Aminverbindung, dissoziiert; wenn die  $\text{NH}_3$ -Konzentration vermehrt, muß die Hg-Konzentration vermindert werden. Betreffend die Werte für die Hg-Konzentration in reinem Wasser gilt, daß ich bei verschiedenen Versuchen sehr wechselnde Werte bekommen, oft viel höher als der in der Tabelle verzeichnete; dies ist ja nicht überraschend, da der geringste Verlust an Ammoniak durch Verdunsten oder Salzbildung (mit in dem Wasser gelösten  $\text{CO}_2$ ), die Hg-Konzentration sehr bedeutend beeinflussen muß. — Wir sehen weiter, daß der Hg-Gehalt bei niedrigen  $\text{NH}_3$ -Gehalten ein Minimum passiert und dann bei steigenden  $\text{NH}_3$ -Gehalten kontinuierlich wächst. Dies kann nur auf dem Entstehen von  $\text{NH}_3$ -Additionsprodukten beruhen, so daß Gleichgewichtsgleichungen von folgender Form die Löslichkeit regulieren:



Da aus den Werten 2 und 3 zu sehen ist, daß die Konzentration von Diaminchlorid in den Lösungen verschwindend klein ist, kann man ohne größeren Fehler den ganzen Hg-Gehalt als in der Form von höheren Ammoniakverbindungen anwesend annehmen. Wenn in obiger Formel  $x = 1$  zu setzen wäre, würde der Hg-Gehalt dem  $\text{NH}_3$ -Gehalt proportional ansteigen, aber man sieht ohne weiteres, daß er schneller ansteigt. Wenn  $x = 2$  wäre, würde der Wert  $C^2_{\text{NH}_3} / C_{\text{Hg}}$  konstant sein, aber wir sehen aus den Werten der nächst letzten Kolumne der Tabelle, daß der Hg-Gehalt langsamer als dem Quadrate des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes proportional ansteigt. Wenn mehrere verschiedene ammoniakalische Verbindungen entstanden, würden natürlich die  $\text{NH}_3$ -reicheren eine um so größere Rolle spielen, je höher die  $\text{NH}_3$ -Konzentration; die Werte der nächst letzten Kolumne würden dann erst ansteigen, und sich entweder einem konstanten Wert nähern (wenn der höchste  $x$ -Wert 2 wäre) oder auch ein Maximum passieren und dann sinken; nichts Ähnliches findet

statt. Mit irgendeinem Wert von  $x$  zwischen 1 und 2 (welcher übrigens keine theoretische Bedeutung haben würde) bekommt man auch nicht ein Konstant. Die gefundenen Werte scheinen also unerklärlich. Es ist jedoch zu bemerken, daß die angeführten Regelmäßigkeiten nur dann gelten würden, wenn die Konzentration von dem Bodenkörper  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$  bei allen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen als konstant zu betrachten wäre. Wenn wir dagegen annehmen, daß diese Konzentration bei steigendem  $\text{NH}_3$ -Gehalt sinkt, so wäre ( $x = 2$ ,  $m = 1$ ) in der Gleichgewichtsgleichung:

$$C_{(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2} C^2_{\text{NH}_3} = K \times C_{(\text{NH}_3)_4\text{HgCl}_2},$$

also  $C_{(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2}$  nicht als konstant, sondern als konstant  $\times \left(1 - \frac{C_{\text{NH}_3}}{a}\right)$  zu setzen. Aus den Werten 6 und 10 habe ich für  $a$  den Wert 14.1 berechnet; man bekommt so die Werte der letzten Kolumne. Wir sehen, daß man keine Konstante bekommt, aber daß die Werte eben einen solchen Gang, Passieren durch ein Maximum, bekommen, welcher, wie ich oben gezeigt, zu erwarten wäre, wenn Ammoniakverbindungen von verschiedenen Typen entstehen. Die enthaltenen Werte sind also theoretisch begreiflich, wenn man annimmt, teils daß in der Lösung mehrere ammoniakalische Verbindungen von verschiedenen Typen existieren, teils daß die Sättigungskonzentration der Molekulargattung  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$  sinkt, als die  $\text{NH}_3$ -Konzentration steigt. — Ich habe die Werte von FRANÇOIS nicht zu berechnen versucht, bemerke nur, daß das von ihm gefundene Ansteigen des Hg-Gehaltes bei sehr hohen  $\text{NH}_3$ -Gehalten völlig rapid wird.

Es ist zu bemerken, daß der Chlorgehalt in der ganzen eben diskutierten Versuchsreihe beinahe konstant ist, so daß Variation des Cl-Ion-Gehaltes von der Größe, daß sie in diesem Zusammenhang von Belang sein könnten, ausgeschlossen sind. Sonst ist natürlich der Hg-Gehalt mit dem Cl-Gehalt sehr variabel, was auch eine besondere Probe bestätigte; 4.6 norm. Ammoniak mit 2.2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt gab eine Lösung mit dem Hg-Gehalt 0.03665; derselbe Ammoniak mit 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gab eine Lösung mit dem Hg-Gehalt 0.0099. Der Rückgang ist bedeutend, jedoch scheinen die entstandenen Polyaminchloride eher binäre als ternäre Elektrolyte zu sein, wiewohl vielleicht auch Komplexbildung eine Rolle spielt. — In der letzten Abteilung werde ich ähnliche Untersuchungen über Pyridin-Quecksilbersalze mitteilen.



Ich gebe hiermit zu meiner hauptsächlichen Aufgabe, die Untersuchung der ausgeschiedenen Substanzen über; ich führe zuerst die berechnete Zusammensetzung der wichtigsten der als feste Phasen aufgefundenen Chlorverbindungen an:

Ber. für:	$(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$	$\text{NH}_2\text{HgCl}$	$\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
	Hg 65.61 %	Hg 79.56 %	Hg 85.58 %
	Cl 23.24	Cl 14.09	Cl 7.58
	N 9.18	N 5.56	N 2.99
	H 1.97	H 0.79	$\text{H}_2\text{O}$ 3.85

Aus der angeführten Tabelle findet man sicher, daß in allen Fällen dieselben Bodenkörper ausgeschieden waren, und aus nicht angeführten Daten habe ich berechnet, daß in den verschiedenen Proben der Prozentgehalt umgewandeltes Diaminchlorid sehr verschieden war; so war bei 7a 40% von der für 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  berechneten Menge abgegeben, bei 7 66%. Ein besonderer Versuch zeigte, daß, wenn nur 14.5% des möglichen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehaltes abgegeben war, die Sättigungskonzentration jedoch dieselbe wie in den anderen Fällen war. Zwei Proben, 4 und 8, wurden weiter mit kleinen Mengen der Lösungsflüssigkeit versetzt und geschüttelt, wobei gefunden wurde, daß die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration sich beinahe konstant erhielt, bis dem die ganze für 1 Mol. berechnete Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgegeben war; dann sank sie mit der Verdünnung; die so isolierten reinen Substanzen wurden analysiert.

Substanz aus 8: 0.5587 g gaben 0.5131 g  $\text{HgS}$  (79.18% Hg) und 0.1224 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5.74% N).

Substanz aus 4: 0.4898 g gaben 0.4520 g  $\text{HgS}$  (79.56% Hg) und 0.1081 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5.77% N).

Es lag also reines Amidchlorid vor; es hatte sich niemals irgendeines der in den Handbüchern verzeichneten KRUGschen Zwischenprodukte zwischen schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat ausgeschieden und auch ein unten besprochener Versuch zeigt, daß ähnliche nicht existieren dürften.

#### Zersetzung von $\text{NH}_2\text{HgCl}$ durch Wasser.

Von der voluminösen Masse, welche entstand, als eine 3%ige  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse versetzt wurde (Analyse 78.24% Hg und 5.79% N), wurde ein Teil der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigen Mutterlauge abgezogen, reines Wasser zugesetzt und so weiter, bis dem eine Verdünnung erreicht war, bei welcher  $\text{NH}_4\text{Cl}$



vom Bodenkörper abgegeben zu werden anfang. Das Gleichgewicht wurde sehr langsam erreicht; als eine Probe 5 Tage rotiert hatte, war die entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung 0.16% ig; so wurde eine angemessene Menge einer etwas stärkeren  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zugesetzt, worauf das Gemisch noch 5 Tage rotierte; die Lösung war dann 0.208% ig; die Mittelzahl (0.184% = 0.03440 norm.) durfte ziemlich nahe der Gleichgewichtskonzentration bei Zimmertemperatur für die Reaktion  $2 \text{NH}_2\text{HgCl} \rightleftharpoons \text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  entsprechen; für die Zersetzungsversuche konnte jedoch das Eintreten des Gleichgewichts nicht abgewartet werden. Es wurde so verfahren, daß nach jedem neuen Wasserzusatz die Probe unter häufigem Umschütteln einige Tage stand; es wurde dann in allen Fällen eine ziemlich gleichartige Konzentration von 0.12—0.14% erreicht, bis dem für 2 Mol.  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  1 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgegeben war; dann fing die Konzentration an im Maße der Verdünnung zu sinken. Die voluminöse Masse von Amidchlorid war dann von einer dünnen Schicht eines rein weißen Pulvers ersetzt worden; noch nach dem Trocknen konnte nur eine ganz geringe Gelbstichigkeit beobachtet werden. Die Analyse zeigte, daß das Chlorid von MILLONs Basis vorlag; jedoch wird dieses in der Literatur im allgemeinen als ein gelbes Pulver beschrieben.

Analyse: 0.3705 g gaben 0.3685 g  $\text{HgS}$  (85.74%  $\text{Hg}$ ) und 0.0439 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3.10%  $\text{N}$ ). Die Substanz verlor bei 120° langsam Wasser; da das Gewicht beinahe konstant war, waren 4.20% abgegeben; das rückständige, nicht hygroskopische, gelbe Pulver war jedoch nicht homogen, denn bei Behandlung mit Salzsäure blieben etwa 12% eines weißen Pulvers ( $\text{HgCl}$ ) ungelöst.

$\text{NH}_2\text{HgCl}$  geht also ohne Zwischenprodukte in  $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  über.

Aus diesem durch noch weiteres Abspalten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine noch chlorärmere Amidoverbindung darzustellen gelang nicht. Wasser nahm keine nachweisbare Mengen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf. Wenn normale Natronlauge eine Woche mit der Substanz stand, konnten nur Spuren von  $\text{NH}_3$  in der Lösung nachgewiesen werden; dies alles ist mit Literaturangaben übereinstimmend. In Anschlußung zu Versuchen von SCHMIEDER, wo er noch chlorärmere Amidokörper bekommen zu haben glaubt, wurde dann folgender Versuch getan. 3 g Amidchlorid wurde durch Erwärmen in 10 ccm 25% iger Salzsäure gelöst, dann in 500 ccm normaler Natronlauge eingefiltriert;

nach einigen Tagen wurde der entstandene gelbe Niederschlag abgeschieden und analysiert. Es war, wie ja auch zu erwarten, nur der Chlorid von MILLONs Basis. 0.3631 g gaben 0.3616 g HgS (85.80% Hg) und 0.0421 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3.04% N); ebensowenig wie PESCI bei den Sulfaten, habe ich bei den Chloriden die SCHMIEDERSchen stickstoffarmen Körper bekommen. Es scheint mir unwahrscheinlich, daß ein N- und Cl-ärmeres Produkt als  $\text{NHg}_2\text{Cl}$  dargestellt werden kann.

Die beschriebenen Zersetzungsversuche sind nun ziemlich beweisend; wegen der Langsamkeit, mit welcher die Gleichgewichte erreicht werden, haben sie jedoch nicht so ausgeführt werden können, daß nicht Kontrollversuche nach einer anderen Methode wünschenswert waren. Nachdem ich davon Kenntnis gewonnen hatte, welche  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen die Existenzgebiete der verschiedenen Substanzen bei Zimmertemperatur begrenzen, habe ich daher die folgende Versuchsreihe ausgeführt.

I. 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 5 g  $\text{HgCl}_2$  wurden in 100 ccm Wasser gelöst, dann 20 ccm 8%iger Ammoniak zugesetzt. Die entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung 2.5%ig. Die Probe stand, wie die übrigen Proben von dieser Reihe, 6 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln. — Der Niederschlag bestand aus kleinen farblosen Krystallen.

Analyse: 0.4454 g gaben 0.3480 g HgS (67.37% Hg).

Die Substanz kann nichts anderes als Diaminchlorid, wiewohl nicht völlig rein, sein.

II. 11 g  $\text{HgCl}_2$  wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 30 ccm 8%iger Ammoniak zugesetzt. Die entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung 1.67%ig.

Analyse: 0.3323 g gaben 0.3024 g HgS (78.46% Hg) und 0.0744 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5.87% N).

Die Substanz ist sicherlich Amidochlorid. Es ist früher wohl bekannt, daß sowohl das schmelzbare wie das unschmelzbare Präzipitat schwer sind ganz rein zu bekommen, was an der Langsamkeit, mit welcher sich die Gleichgewichtszustände einstellen, beruht. Daß hier nahe der gemeinsamen Grenze der Existenzgebiete die Schwierigkeit ganz reine Proben zu bekommen, besonders groß ist, ist dann nicht auffallend. Die Analysen dürften sicherlich dafür sprechen, daß auch bei diesen Grenzen sich keine intermediäre Substanzen ausscheiden.



III. 12 g  $\text{HgCl}_2$  wurden in 1 Liter Wasser gelöst, 30 ccm 8% iger Ammoniak wurde zugesetzt. Die entstandene  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung 0.23% ig.

Analyse: 0.3266 g gaben 0.3015 g  $\text{HgS}$  (79.59%  $\text{Hg}$ ) und 0.0719 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5.77%  $\text{N}$ ). — Es lag also reines Amidchlorid vor.

IV. 5 g  $\text{HgCl}_2$  wurde in 1 Liter Wasser gelöst; 20 ccm 8% iges Ammoniak wurde zugesetzt. Die entstehende  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung 0.15% ig. Der Niederschlag war rein weiß.

Analyse: 0.3722 g gaben 0.3698 g  $\text{HgS}$  (85.66%  $\text{Hg}$ ) und 0.0428 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3.01%  $\text{N}$ ). — Es lag also das Chlorid von MILLONs Basis vor.

Also waren folgende Substanzen in Gleichgewicht mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen von verschiedenen Konzentrationen:

% $\text{NH}_4\text{Cl}$ :	Substanz:
2.5	$(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$
1.67	$\text{NH}_2\text{HgCl}$
0.23	$\text{NH}_2\text{HgCl}$
0.15	$\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

Die Gebiete, in welchen intermediäre Produkte existieren könnten, sind also sehr klein; wenn man mit dieser Versuchsreihe die Ausschüttelungsversuche zusammenstellt, ist es ziemlich sicher, daß ähnliche intermediäre Produkte sich nicht ausscheiden. Da noch niemals bei höheren  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen die Ausscheidung eines  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Additionsproduktes des Diaminchlorids beobachtet ist, und es sehr wahrscheinlich ist, daß die durch Abspaltung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bekommene Verbindungsreihe nicht über das MILLONsche Salz hinaus geführt werden kann, dürften sämtliche feste Körper, welche bei wechselnden  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen existieren, bekannt sein. — Erhöhte  $\text{NH}_3$ -Konzentration hat nicht das Ausscheiden von anderen Körpern veranlaßt; wir sehen, daß Amidchlorid noch unter 10% igem Ammoniak ausgeschieden wird und ich habe in einem besonderen Versuche  $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  aus 17% igem Ammoniak bekommen; nur wurde von FRANKLIN gefunden, daß bei Benutzen von flüssigem Ammoniak eine unter 0° stabile Verbindung  $(\text{NH}_3)_{12}\text{HgCl}_2$  entsteht, der einzige Repräsentant für Typen mit  $\text{N}:\text{Ac} > 1:1$ .

#### Hierhergehörende unter $\text{HgCl}_2$ -haltigen Lösungen beständige Körper.<sup>1</sup>

Als  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  (abgewogen aber nicht getrocknet) mit starker  $\text{HgCl}_2$ -Lösung geschüttelt wurde, welche 0.5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthielt,

<sup>1</sup> Dieser Abschnitt ist nach der früheren Publikation zum größten Teil neu gearbeitet.



wurde  $\text{HgCl}_2$  schnell aufgenommen; als nach erneutem Zusatz von Lösung nichts mehr aufgenommen wurde, wurde abgesogen; die aus der Lösung verschwundene Menge  $\text{HgCl}_2$  entsprach 1 Mol. auf 1 Mol.  $\text{NH}_2\text{HgCl}$ .

Analyse: 0.6149 g gaben 0.5410 g  $\text{HgS}$  (75.85%  $\text{Hg}$ ) und 0.0663 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2.82%  $\text{N}$ ).

Berechnet für  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{HgCl}_2$ ):

Hg	76.56 %
N	2.68
Cl	20.38
H	0.38

Dieser Körper, welcher zuerst von MILLON erwähnt ist, ist ein weißer amorpher Niederschlag. Er ersetzt das Amidochlorid schon bei niedrigen  $\text{HgCl}_2$ -Gehalten, indem überschüssiges  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  mit 0.5% iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung geschüttelt, eine an  $\text{HgCl}_2$  nur 0.094% ige Lösung lieferte. — Ich habe sehr viele Präparate dieses Körpers dargestellt, aber in der Regel ist der  $\text{Hg}$ -Gehalt  $\frac{1}{2}$ —1% oder noch mehr zu niedrig; nur aus sehr  $\text{HgCl}_2$ -reichen,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -armen Lösungen wird er reiner bekommen. Ein solches Präparat gab 76.40%  $\text{Hg}$ , 20.80%  $\text{Cl}$  und 2.60%  $\text{N}$ .

Bei größeren  $\text{NH}_4\text{-Cl}$ -Gehalten habe ich immer nur  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ , niemals ein  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukt von demselben gefunden; so lag unter Lösungen mit 2%  $\text{HgCl}_2$  2.1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , und mit 4.3%  $\text{HgCl}_2$  2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Salz  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ ; von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  war 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  ausgefällt; unter Lösungen mit 4.5%  $\text{HgCl}_2$ , 5.1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und mit 5.6%  $\text{HgCl}_2$ , 5.1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lag  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ ; von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  war 1 Mol  $\text{HgCl}_2$  ausgefällt. — Die Reaktionsformel:



zeigt, daß wenn wirklich keine  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukte von  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$  auftreten können, das Salz  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  noch unter ziemlich stark salmiakhaltigen Lösungen, wenn nur der  $\text{HgCl}_2$ -Gehalt hoch ist, liegen kann. Mit ähnlichen Lösungen habe ich jedoch nicht viel gearbeitet, nur ein einziger Versuch ist durchgeführt, dessen Resultat der Kuriosität wegen angeführt werden mag. 250 ccm 9% iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wurde derart mit  $\text{HgCl}_2$  gesättigt, daß bei niederer Raumtemperatur ein Doppelsalz auskrystallisierte, welches bei höherer aufgelöst wurde; dann wurden 5 ccm 6% iger Ammoniak zugesetzt. Der entstandene Niederschlag war so enorm groß, daß

notwendig ein  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Doppelsalz beigemischt sein mußte. Die Mutterlauge enthielt 35%  $\text{HgCl}_2$  und 7.7%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die Substanz 67.11%  $\text{Hg}$  und 2.91%  $\text{N}$ . Beim Schütteln mit Äther gab die im Exsiccator einige Zeit aufbewahrte Substanz  $\text{HgCl}_2$  zur Konzentration etwa von 0.056 g in 5 ccm ab; der Äther hatte ein wenig Wasser aufgenommen. Das Doppelsalz, dessen Herausfällen herbeigeführt worden war, muß daher das Salz  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot \text{aq}$  sein, welches sonst nur aus salzsäurehaltigen Lösungen auskrystallisiert wird. Weil der  $\text{Hg}$ -Gehalt dieses Salzes noch niedriger als derjenige des Diaminchlorids ist, muß eine Substanz mit  $\text{Hg}$ -Gehalt höher als 67.11% beigemischt sein; ob dies  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  oder ein  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukt des Diaminchlorids ist, mag dahinstehen.

Ich habe früher (l. c.) ein höchstes  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukt von  $\text{NH}_3$  aus Ätherlösung darzustellen gesucht, indem zur  $\text{HgCl}_2$ -Lösung, welche immer beinahe gesättigt gehalten wurde, in Portionen  $\text{NH}_3$  gesetzt wurde. Der Niederschlag enthielt im Mittel 71.18%  $\text{Hg}$  und 3.28%  $\text{N}$ . Ich sah es als einen homogenen Körper  $(\text{NH}_3)_2(\text{HgCl}_2)_3$  an (Ber. 70.89%  $\text{Hg}$  und 3.30%  $\text{N}$ ). Nachdem ich, wie gesagt, einen ähnlichen Körper aus Wasserlösung nicht habe darstellen können, wird diese Auffassung unsicher. Der Körper wäre also vielleicht als Gemisch aufzufassen. Eine Komponente muß dann ein  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sein; in der Tat wurde, wenn bei der Darstellung einige Samen von  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 5\text{HgCl}_2$  zugesetzt wurden, ein Präparat erhalten, welches, wie die Tension gegen Äther zeigte, eine Menge von diesem Grenzsaltze enthielt. Die Tension des gewöhnlichen Körpers „ $(\text{NH}_3)_2(\text{HgCl}_2)_3$ “ gegen Äther war dagegen sehr niedrig, etwa 0.01 g in 5 ccm; wenn nun ein  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukt des Diaminchlorides von so niedriger  $\text{HgCl}_2$ -Tension existierte, dürfte dieses sich aus den obigen Lösungen, welche in der Tat nur Diaminchlorid geben, ausgeschieden haben. Der Niederschlag ist daher wahrscheinlich ein Gemisch, am einfachsten als Gemisch von 1 Mol.  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  und 1 Mol.  $\text{NH}_4\text{HgCl}_3$  aufzufassen; mit dieser Annahme scheinen jedoch einige Beobachtungen, insbesondere bei Ausschüttelungsversuchen, nicht leicht vereinbar zu sein.

Über  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ärmere Körper, von welchen in der Literatur mehrere, von welchen ich jedoch keinen als Individuum habe bestätigen können, aufgerechnet sind, habe ich viele Versuche gemacht. Es gibt eine, aber sicherlich auch nur eine Substanz mit  $\text{N}:\text{Cl} < 1:1$ , welche aus  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  durch Abspaltung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht;

gleichzeitig wird aber auch  $\text{HgCl}_2$  abgespalten. Daher ist  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  unter Lösungen von hohen  $\text{HgCl}_2$ -Gehalten auch bei sehr kleinem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt beständig, so z. B. unter einer Lösung mit 0,04 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 6,2 %  $\text{HgCl}_2$  lag sehr reines  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  (76,32 % Hg und 2,49 % N). Hier, wie immer, müssen die Reaktionsmassen sehr lange stehen, sonst bekommt man oft ganz überraschende Resultate; aus sehr  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -armen, stark  $\text{HgCl}_2$ -haltigen Lösungen bekam ich z. B. bisweilen Niederschläge von so hohem N-Gehalte, daß eine sehr bedeutende Beimischung von  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  angenommen werden mußte, eine Beobachtung, welche für die richtige Auffassung des Gebietes lange hinderlich war. — Bei kleineren  $\text{HgCl}_2$ -Gehalten verschwindet  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  bei viel höheren  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalten, so lag, um den extremsten Fall anzuführen, unter einer Lösung mit 0,3 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 0,13 %  $\text{HgCl}_2$  ein Niederschlag mit 83,51 % Hg und 2,89 % N; das Produkt lag wahrscheinlich an oder sehr nahe der gemeinsamen Grenze. — Bei Ausschüttelung von  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  mit Wasser wurde  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgespalten; weil die Ausgangssubstanzen in der Regel nicht völlig rein waren, waren die beobachteten  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentrationen nicht immer gleich; die abgespaltete  $\text{NH}_2\text{Cl}$ -Menge war gering, weniger als  $\frac{1}{7}$  der  $\text{HgCl}_2$ -Menge; es wurde sicherlich keine Zwischenstufe passiert, bis dem nach dem Abgeben an  $\text{HgCl}_2$  von wenig mehr als 40 % des Gewichtes der Ausgangssubstanz die  $\text{HgCl}_2$ -Konzentration nach Maß der Verdünnung zu sinken anfang. Der entstandene schwach gelbliche Körper gab bei Analysen an verschiedenen Darstellungen 84,38 % Hg und 2,83 % N; 84,30 % Hg, 2,73 % N und 12,38 % Cl; 84,41 % Hg und 2,76 % N. — Als zu  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen angepaßte Mengen Ammoniak gesetzt wurden, wurden auch ähnliche Niederschläge erhalten, wie folgende Zahlen zeigen:

Mutterlauge: 0,08 %  $\text{HgCl}_2$ ; 0,10 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 Substanz: 84,47 % Hg; 2,81 % N.  
 Mutterlauge: 0,45 %  $\text{HgCl}_2$ ; 0,075 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 Substanz: 84,04 % Hg; 2,76 % N; 12,76 % Cl.  
 Mutterlauge: 0,19 %  $\text{HgCl}_2$ ; 0,186 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 Substanz: 83,85 % Hg; 2,78 % N.

Von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  wurde etwa 0,6 Mol.  $\text{HgCl}_2$  ausgefällt. Man könnte zuerst annehmen wollen, daß die Ergebnisse durch die Gleichung  $8\text{NH}_3 + 5\text{HgCl}_2 = \text{N}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$  entsprochen werden; bei dem Übergange von  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  in  $\text{N}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4$  sollten 38,9 % an  $\text{HgCl}_2$



abgegeben werden; berechnet für  $\text{N}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4$ : 85.47 % Hg; 2.40 % N; 12.13 % Cl. Eine ähnliche Formel ist jedoch unannehmbar; zuerst stimmen die Analysenresultate schlecht; übrigens wäre ein Körper  $\text{N}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4$  ein  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukt des MILLONschen Chlorides; aber letzterer Körper (abgesogen aber nicht getrocknet) nimmt aus gesättigter  $\text{HgCl}_2$ -Lösung nichts auf und wird ungeändert zurückgenommen (unter ähnlichen Umständen nehmen  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{Hg}_3\text{Cl}_2$  sehr schnell  $\text{HgCl}_2$  auf); andererseits mußte der höchste  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt einer Lösung, unter welcher der Körper (in Gegenwart von sehr wenig  $\text{HgCl}_2$ ) beständig sein könnte, derjenige sein, welcher die Existenzgebiete des MILLONschen Chlorids und des Amidchlorids trennt, also etwa 0.18 %; aber wie oben gezeigt, wird der Körper noch unter einer Mutterlauge von 0.3 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (und 0.13 %  $\text{HgCl}_2$ ) aufgefunden. — Der Körper kann also nicht von dem MILLONschen Salze deriviert werden, sondern muß Wasserstoff enthalten. Alle denkbaren Formeln werden, wenn man annimmt, daß der Körper völlig homogen war, sehr kompliziert, und es ist nicht möglich, eine sichere Auswahl zu treffen. Am nächsten liegt es, den Körper als ein  $\text{HgCl}_2$ -Additionsprodukt einer hypothetischen Substanz  $\text{N}_2\text{HHg}_3\text{Cl}$  zu formulieren; die Formel  $3\text{N}_2\text{HHg}_3\text{Cl} + 4\text{HgCl}_2$  würde den Daten gut, die Formel  $4\text{N}_2\text{HHg}_3\text{Cl} + 5\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  idealisch entsprechen. Berechnet für letztere Formel Hg 84.35; Cl 12.33; N 2.78; H 0.10;  $\text{H}_2\text{O}$  0.35; bei der Bildung würde von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  0.61 Mol.  $\text{HgCl}_2$  ausgefällt werden und bei der Entstehung aus  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$  41 %  $\text{HgCl}_2$  abgespalten.

Ich habe also in Gegenwart von  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen folgende Körper gefunden: 1.  $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ ; 2.  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_3$ ; 3. noch ein Körper, dessen Formel unentschieden bleiben muß.

#### Die Einwirkung von KCl auf die Entstehung hierhergehörender Verbindungen.

Diese Versuche wurden gleich anfangs meiner Arbeit, als ich von der Unhaltbarkeit der RAMMELSBURG-PESCISchen Formeln noch nicht völlig überzeugt war, vorgenommen; wenn, wie diese Formeln annehmen, das schmelzbare Präzipitat  $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NHg}_2\text{Cl}$ , das unschmelzbare Präzipitat  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NHg}_2\text{Cl}$  wäre, so wäre man völlig berechtigt zu erwarten, daß analoge KCl-Doppelsalze dargestellt werden könnten.

10 g KCl wurden in 8 % igem Ammoniak zu 100 ccm gelöst, die Lösung in eine heiße Lösung von 10 g  $\text{HgCl}_2$  in 50 ccm Wasser

eingegossen. Der Niederschlag wurde abgesogen, auf Porzellan getrocknet, einmal mit einer verdünnten KCl-Lösung gewaschen. Analyse: 0.5828 g gaben 0.5313 g HgS (78.58 % Hg), das Filtrat gab beim Verdunsten einen Rückstand von 0.1298 g Chloride; nach dem Abrauchen des Ammoniumsalzes blieben 0.0032 g KCl zurück; also 5.69 % N. Die Substanz war Amidchlorid.

30 g KCl und 10 g HgCl<sub>2</sub> wurden mit Wasser zur Lösung von 100 ccm gebracht; 20 ccm 8 % iger Ammoniak, in welchem 6 g KCl gelöst waren, wurden zugesetzt, der Niederschlag getrocknet, mit schwacher KCl-Lösung einmal gewaschen. Analyse: 0.5771 g gaben 0.4449 g HgS (66.47 % Hg) und 0.1982 g Chloride; wovon 0.0108 g KCl; also 8.51 % N. Die Substanz war Diaminchlorid.

Ein KCl-Doppelsalz wird also nicht gebildet. KCl wirkt auf die Reaktion nur durch seine Cl-Ionen ein. Als NH<sub>3</sub> zugesetzt wird, wird in gewöhnlicher Weise NH<sub>4</sub>Cl abgespalten, bis dem die Gleichgewichtskonstante für die Gleichung  $C_{\text{NH}_4} \cdot C_{\text{Cl}} = K$ , welche das Gleichgewicht über der Kombination Amidchlorid-Diaminchlorid bestimmt, erreicht ist. Wenn viel KCl anwesend ist, braucht nur ganz wenig NH<sub>4</sub>Cl gebildet zu werden, und man bekommt, wie in dem letzteren Versuche, beinahe reines Diaminchlorid, währenddem, wenn weniger KCl anwesend ist, wie in dem ersten Versuche, reines Amidchlorid erhalten wird.

Ein quantitativer Versuch über die Gleichgewichte in Gegenwart von KCl ist auch ausgeführt worden. Proben von Diaminchlorid in Überschufs wurden während 5 Tage mit a) 1 % iger, b) 2 % iger KCl-Lösung geschüttelt; unter c) wird der Wert von Versuch 2 in der Reihe über die Zersetzung des Diaminchlorids gesetzt:

	$C_{\text{Hg}}$	$C_{\text{NH}_4}$	$C_{\text{K}}$	$C_{\text{Cl}}$	$C_{\text{NH}_4} \times C_{\text{Cl}}$
a)	0.0099	0.3323	0.1440	0.4861	0.1615
b)	0.0100	0.2896	0.2681	0.5677	0.1644
c)	0.0005	0.4050	—	0.4055	0.1642

Unter  $C_{\text{NH}_4}$  ist die gefundene Menge mit Abzug der in der Lösung als Diaminchlorid befindlichen verzeichnet. Über die wechselnden Hg-Gehalte siehe oben. Die Werte der letzten Kolumne sind ziemlich konstant und die Einführung von Ionenkonzentrationen würde wahrscheinlich die Konstanz noch besser machen.

### HgCl<sub>2</sub> und primäre Amine.

Nur nach Verbindungen mit  $\text{Hg}:\text{Cl} > 1:2$  ist gesucht worden. Angaben sind in der Literatur verzeichnet über aromatische Amine (PESCI), welche jedoch völlig abweichende Typen zeigen zufolge der Leichtigkeit, mit welcher Wasserstoff im aromatischen Kern durch Hg substituiert wird; weiter über Benzylamin und Harnstoff (PESCI), wo jedoch nicht Hg-reichere Derivate als Amidchloride angegeben werden; endlich gibt es eine Untersuchung von KÖHLER<sup>1</sup> über Äthylamin, wovon unten.

### Derivate von Äthylamin.

Von Typen mit  $\text{Hg}:\text{Cl} = 1:2$  sind zwei Repräsentanten angegeben,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HgCl}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{HgCl}_2$ . Von den mich hier interessierenden Typen mit  $\text{Hg}:\text{Cl} > 1:2$  beschreibt KÖHLER nicht weniger als drei Repräsentanten; nach seinen Formeln 1.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHHgCl}$ , 2.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{HgO})_2\text{HgCl}_2$  und 3.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHHgOHgCl}$ . Von diesen war es besonders 3, das Analogon der Salze von MILLONscher Basis, welches mich interessierte. — Ich habe KÖHLERS Versuche mit dem Resultat nachgemacht, daß von den drei Körpern keiner aufgefunden ist. Nur eine Verbindung von Typen mit  $\text{Hg}:\text{Cl} > 1:2$  und  $\text{N}:\text{Cl} = 1:1$  ist angetroffen; diese ist zusammengesetzt  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{Hg}_3\text{Cl}_2$ ; daneben sind HgCl<sub>2</sub>-Additionsprodukte von dieser Verbindung erhalten.

Eine Probe des benutzten Äthylamins wurde zur Beurteilung der Reinheit in Chloroplatinat verwandelt, welches mit Alkohol und Äther vollständig ausgefällt wurde. Das Salz hielt 39.02 % Pt anstatt berechnet 39.00 %.

15 g HgCl<sub>2</sub> wurden in 400 ccm Wasser gelöst und in gelinder Wärme mit 10 %iger Äthylaminlösung in einigem Überschufs versetzt. Nach einem Tage wurde die Menge des in der Lösung befindlichen Chlors bestimmt, sie war 67.6 % der totalen Chlormenge; mehr Chlor ging nicht in die Lösung auf Zusatz von noch 100 ccm Wasser. Die weiße amorphe Masse wurde abgesogen und eine Nacht auf porösem Porzellan getrocknet; sie verlor dann nichts an Gewicht bei Aufbewahrung im Exsiccator (Probe 1). — 5 g HgCl<sub>2</sub> in 100 ccm Wasser (Probe 2) und 3 g HgCl<sub>2</sub> in 1 l Wasser (Probe 3) wurden mit überschüssigem Äthylamin gefällt. — Die Substanz

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2208 u. 2323.



wurde in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schnell in Salzsäure gelöst; sie wurde von Schwefelsäure langsam gelöst.

Analyse auf 1: 0.3974 g gaben 0.3648 g HgS (79.14 % Hg). — 0.4178 g gaben mit CaO geglüht 0.1611 g AgCl (9.53 % Cl).

Analyse auf 2: 0.4023 g gaben, in Salzsäure gelöst, 0.3695 g HgS (79.19 % Hg); das Filtrat, vorsichtig zur Trockne verdunstet, in Wasser gelöst (die Lösung reagierte neutral), mit AgNO<sub>3</sub> gefällt, gab 0.1532 g AgCl (9.42 % Cl, entsprechend 11.42 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N). Es ist deutlich, daß das Äthylaminchlorhydrat ohne Verlust zur Trockne verdunstet worden ist. — 0.4063 g gaben mit CaO geglüht 0.1572 g AgCl (9.57 % Cl).

Analyse auf 3: 0.3898 g gaben (in derselben Weise wie bei 2) 0.3584 g HgS (79.27 % Hg) und 0.1489 g AgCl (9.44 % Cl entsprechend 11.46 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N). — 0.4328 g gaben mit CaO geglüht 0.1615 g AgCl (9.42 % Cl).

Ber. für (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>:

Gefunden:

		1	2	3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	11.35	—	11.42	11.46
Hg	79.29	79.14	79.19	79.27
Cl	9.36	9.53	9.57	9.42.

KÖHLER bekam aus HgCl<sub>2</sub>-Lösung mit überschüssigem Äthylamin eine Substanz, welche er (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HgO)<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub> schreibt; sie enthält also 2 Mol. Wasser mehr als die von mir erhaltene Substanz; ein ähnliches Produkt habe ich nie bekommen und die von mir erhaltene Substanz war sehr leicht wasserfrei zu erhalten.

Gelegentlich habe ich versucht, ob der Körper (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> imstande ist, HgCl<sub>2</sub> zu addieren; die Substanz, abgesogen aber nicht getrocknet, wurde mit konzentrierter HgCl<sub>2</sub>-Lösung geschüttelt; es wurden schnell sehr bedeutende Mengen HgCl<sub>2</sub> aufgenommen; wenn auf erneutem Zusatz von HgCl<sub>2</sub>-Lösung nichts mehr aufgenommen wurde, wurde abgesogen. Die entstandene Substanz war (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> + 3HgCl<sub>2</sub>, welche Formel auch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N(HgCl)<sub>2</sub> + HgCl<sub>2</sub> geschrieben werden kann. Analyse: 0.6809 g gaben 0.5997 g HgS (75.93 % Hg) und 0.1293 g AgCl (entsprechend 5.57 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N). Berechnet: Hg 76.43; Cl 18.09; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N 5.48. — Bei der Zersetzung der Substanz durch Wasser scheint eine intermediäre Stufe passiert zu werden.

Als KÖHLER Äthylamin zu überschüssigem HgCl<sub>2</sub> setzte, erwärmte und von etwas Ungelöstem filtrierte, fielen aus dem erkalteten Filtrat blätterförmige Krystalle aus, welchen er die Formel

$C_2H_5NHHgCl$  gibt; diese Formel wird auch von HOFMAN und MARBURG<sup>1</sup> akzeptiert; weder KÖHLER noch HOFMAN und MARBURG haben jedoch Hg oder Cl in der Substanz bestimmt. Da in der Gleichung, welche das Gleichgewicht zwischen  $C_2H_5NHHgCl$  und  $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$  bestimmen würde, weder die Konzentration von  $HgCl_2$  noch von  $C_2H_5NH_2$ , sondern nur von  $C_2H_5NH_3Cl$  eingehen würde, waren diese Angaben unbegreiflich. Bei Wiederholung von KÖHLERS Versuche bekam ich einen Körper, dessen Aussehen mit seiner Beschreibung stimmte; die Analyse stimmte jedoch nicht mit der von ihm angegebenen Formel.

Analyse: 0.4097 g gaben, in Schwefelsäure gelöst, 0.3054 g HgS (64.21 % Hg) und 0.3638 g AgCl (21.89 % Cl).

Ber. für $C_2H_5NHHgCl$ :	$C_2H_4NH_2HgCl_2$ :	Gefunden:
Hg 71.59	63.34	64.21
Cl 12.68	22.43	21.96.

Die Substanz war also nur das von KÖHLER selbst dargestellte Monoaminchlorid; ein Amidochlorid scheint unter den angegebenen Umständen nicht zu entstehen. — Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde in der Kälte mit überschüssigem  $HgCl_2$  (15 g  $HgCl_2$  in 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 %ige Äthylaminlösung) enthielt 69.95 % Hg und 21.32 % Cl (Hg:Cl = 1:1.71); er könnte als ein Gemisch von  $C_2H_5NH_2HgCl_2$  mit  $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$  (oder einem  $HCl_2$ -Additionsprodukt davon) aufgefaßt werden; ich wiederholte den Versuch mit Zusatz von  $\frac{1}{2}$  g  $C_2H_5NH_3Cl$ ; der Niederschlag war das Monoaminchlorid; 0.3680 g gaben, in Schwefelsäure gelöst, 0.2733 g HgS (64.03 % Hg) und 0.3278 g AgCl (22.02 % Cl).

Es bleibt noch übrig, von dem KÖHLERSchen Analogon des Chlorids von MILLONS Basis zu sprechen. Als er den Niederschlag, welcher bei seiner oben erwähnten Darstellung von „ $C_2H_5NHHgCl$ “ rückständig war, mit viel Wasser kochte, wurde derselbe gelb; bei der Analyse fand er 80.85 % Hg, 3.09 % N und 7.85 % Cl. — Ber. für  $C_2H_5NHgOHHgCl$ :  $C_2H_5N$  8.67 %; N 2.82 %; Hg 80.75 %; Cl 7.15 %.

Als ich  $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$  mit viel Wasser einige Zeit kochte, bekam ich einen kleinen dunkelgelben Rückstand mit 85.39 % Hg und 6.49 %  $C_2H_5N$ ; ich kann darin nichts anderes als ein Gemisch von unersetzter Substanz mit einem sehr basischen Quecksilber-

<sup>1</sup> l. c.

oxychlorid sehen. — Aus dem erkalteten Filtrat fiel ein weißer Niederschlag mit 79.09 % Hg, also nur  $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ . — Im klaren Filtrate von letzterem, welches im Liter 0.68 g Hg enthielt, wurde das Verhältnis  $Hg:Cl:C_2H_5N = 2.9:2:1.84$  gefunden, also ziemlich dasselbe wie in der Ausgangssubstanz, nur ist im Verhältnis zum Chlorgehalte der Quecksilbergehalt (durch das Ausfallen des Oxychlorids) und der  $C_2H_5N$ -Gehalt (unzweifelhaft durch Weggehen von Äthylamin beim Kochen) ein wenig gesunken; von einer Anreicherung der Lösung an  $C_2H_5NH_3Cl$ , wie die Auffassung von KÖHLER erheischt, ist gar keine Andeutung. Dafs man, je nach der Menge des Wassers und der Dauer des Kochens Rückstände von variierenden Zusammensetzungen bekommen kann, ist deutlich; die Reaktion besteht aber nicht in einer Wegnahme von  $C_2H_5NH_3Cl$ , sondern von  $C_2H_5NH_2$ ; aber nur in jenem Falle wäre ein Körper mit der KÖHLERSchen Formel erhältlich. Das KÖHLERSche Analogon des Chlorids von MILLONS Basis ist daher zu streichen und  $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$  als eine Grenzsubstanz anzusehen. — Dafs die von KÖHLER benutzte Ausgangssubstanz wohl nicht  $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ , sondern ein  $HgCl_2$ -Additionsprodukt von diesem war, kann natürlich an diesem Resultat nichts ändern; übrigens habe ich schon<sup>1</sup> über einen genau nach KÖHLERS Vorschriften durchgeführten Versuch berichtet, welcher zu ähnlichen KÖHLERS Ansichten widersprechenden Resultaten, wie der soeben beschriebene Versuch gezeigt, geführt hat.

#### Die Kombination Diäthylamin-Quecksilberchlorid.

Dafs das Äthylaminderivat beim Kochen mit Wasser unter Abgeben von Äthylamin zersetzt wird, wird wenig auffallen, wenn man kennen gelernt, wie sich Diäthylamin verhält. 5 g  $HgCl_2$  in 500 ccm Wasser gelöst, wurde mit Diäthylamin in einigem Überschufs versetzt; der Niederschlag war anfangs rotgelb, aber wenn alles Amin zugesetzt war, gelb; er war dann  $HgO$  völlig ähnlich und in der Tat wurde in der Lösung bei Titrierung beinahe die totale Menge Chlor nachgewiesen.

Als  $HgCl_2$  in Alkohol gelöst mit überschüssigem Diäthylamin versetzt wurde, wurden kleine Krystallnadeln, mit ganz wenig von einer amorphen weißen Substanz gemischt, erhalten.

Analyse: 0.3730 g gaben 0.2533 g  $HgS$  (58.55 % Hg).

0.3918 g (in Schwefelsäure gelöst) gaben 0.2665 g  $HgS$  (58.65 % Hg) und 0.3216 g  $AgCl$  (20.30 % Cl).

<sup>1</sup> l. c. S. 20.



Ber. für $(C_2H_5)_2NHHgCl_2$ :		Gefunden:	
Hg	58.18	58.55	58.65
Cl	20.60		20.30

Als diese Substanz mit einer 10 % igen Lösung von Diäthylamin in Wasser versetzt wurde, wurde sie gelb gefärbt. Die Entstehung eines Amidochlorids wurde nicht beobachtet. — Ähnliche Beobachtungen sind von HOFMAN und MARBURG bei Dimethylamin und bei Triäthylamin gemacht worden.

#### Versuche mit anderen primären Aminen.

n-Propylamin gibt ein ähnliches Derivat als Äthylamin. 5 g  $HgCl_2$  wurden in 200 ccm Wasser gelöst, n-Propylamin in einigem Überschufs zugesetzt; in der Lösung wurde bei Titrieren 66.5 % des totalen Chlorgehaltes gefunden; auf weiteren Wasserzusatz ging nicht mehr Cl in die Lösung. Der weisse amorphe Niederschlag wurde analysiert:

0.3980 g gaben 0.3519 g  $HgS$  (76.22 %  $Hg$ ).

0.3713 g gaben mit  $CaO$  geglüht 0.1411 g  $AgCl$  (9.40 %  $Cl$ ).

Ber. für $(C_3H_7N)_2Hg_3Cl_2$ :		Gefunden:	
Hg	76.46		76.22
Cl	9.03		9.40

Methylamin gab auch ein ähnliches Derivat, wiewohl es nicht so leicht rein erhalten wurde. Der Amin wurde nach FRANÇOIS durch Schütteln mit  $HgO$  gereinigt. Überschüssiger Amin gab mit verdünnten  $HgCl_2$ -Lösungen in der Kälte einen schleimig gelatinösen Niederschlag; noch nach mehreren Tagen waren in der Lösung nur etwa 60 % des totalen Chlorgehaltes eingehalten und die Substanz gab bei der Analyse keine auf eine einfache Formel stimmende Werte. Wenn dagegen 5 g  $HgCl_2$  in der Wärme mit überschüssiger Methylaminlösung versetzt wurden (Volumen 500 ccm), wurde ein ziemlich kompakter Niederschlag erhalten, nach eintägigem Stehen in der Wärme war in der Lösung 62 %, nach dreitägigem 65 % des totalen Chlorgehaltes gefunden und dann war das Gleichgewicht erreicht. Die Substanz war schwach graustichig.

Analyse: 0.5553 g gaben 0.5280 g  $HgS$  (81.97 %  $Hg$ ).

0.2793 g gaben mit  $CaO$  geglüht 0.1099 g  $AgCl$  (9.73 %  $Cl$ ).

Ber. für  $(\text{CH}_3\text{N})_2\text{Hg}_3\text{Cl}_2$ :

Hg 82.33

Cl 9.72

Gefunden:

81.97

9.73

Mit Amylamin wurde ein Niederschlag bekommen, welcher zu der Lösung fortwährend Chlor abgab, ohne daß ein Gleichgewicht erreicht wurde; eine homogene Substanz wurde daher nicht erhalten; eine Analyse gab ein Verhältnis  $\text{Hg}:\text{Cl} = 1.15:1$ . — Mit Benzylamin wurde ein Produkt erhalten, welches, nachdem es eine Woche unter der sehr verdünnten Mutterlauge gestanden, das Verhältnis  $\text{Hg}:\text{Cl} = 0.97:1$  zeigte, also lag das von PESCI beschriebene Amidchlorid in nicht völlig reinem Zustande vor. Die Gleichgewichte stellen sich also sehr langsam ein; in der Tat hat PESCI eine ganze Reihe intermediäre Produkte zwischen Amidchlorid und Diaminchlorid beschrieben, von welchen die Individualität wohl noch zu bestätigen wäre.

#### Die Kombination $\text{NH}_3 - \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

In diesem System hat es sich sehr schwierig gezeigt, eine systematische Untersuchung in der für die Chloride benutzten Art durchzuführen und für den Teil der Reihe, welches Diamminnitrat-Amidonitrat umfasst, dürfte es kaum möglich sein, da die Gleichgewichte sich außerordentlich langsam einzustellen scheinen und dabei durch die Ausscheidung neuer krystallisierter Substanzen gestört werden. Die folgende Versuchsreihe dürfte jedoch einigermaßen als Ersatz für eine ähnliche Untersuchung dienen.

6 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  wurde mit 2 ccm 4-norm. Salpetersäure versetzt und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt; ähnliche Portionen wurden in ein Gemisch von 11 ccm 8%igem Ammoniak (Überschuß) und 50 ccm einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung von der unten angegebenen Konzentration einfiltriert.

1. 50% ig. Kleine etwas zugespitzte Tafeln; das Produkt sah homogen aus. (Aus der Mutterlauge krystallisierten Krusten aus, wo Amidonitrat nicht beobachtet werden konnte.) Analyse: 0.4013 g gaben 0.2564 g  $\text{HgS}$  (55.09%  $\text{Hg}$ ).

2. 40% ig. Zwei Arten Krystalle wurden erhalten, teils dieselben wie in 1, teils lange schmale Krystallnadeln; jedoch schienen Übergänge zwischen beiden vorzukommen. (Aus der Mutterlauge wurden harte Krusten bekommen, wo Amidonitrat deutlich wahrgenommen werden konnte.) Die Analyse gab 56.97%  $\text{Hg}$ .

3. 30% ig. Es wurde ein Gemisch erhalten, teils kleine kompakte Krystalle, Amidonitrat, teils dieselben Krystalle als in 2. (Aus der Mutterlauge harte Krusten, wo nur Amidonitrat sicher wahrgenommen wurde.) Die Analyse des Gemisches gab 62.51% Hg.

4. 20% ig. Sehr schnell fing eine weiße Krystallmasse an sich auszuscheiden; sie bestand aus kleinen kompakten Krystallkörnern von abgerundeter oktaedrischer Form. Analyse: 0.3671 g gaben 0.3016 g HgS (70.83% Hg); 0.3646 g gaben 0.3015 g HgS (71.30% Hg).

5. 10% ig. Zuerst wurde ein amorpher weißer Niederschlag erhalten, welcher bald krystallinisch wurde; nach einiger Zeit war er völlig homogen, aus kleinen oktaedrischen Krystallen ohne amorphe Beimischung bestehend. Völlig gleichartige Beobachtungen wurden bei zwei weiteren Bereitungen gemacht, von welchen die eine in größerem Maßstabe gemacht wurde. Analyse auf die drei verschiedenen Bereitungen: 0.3623 g gaben 0.3029 g HgS (72.07% Hg), 0.4017 g gaben 0.3368 g HgS (72.29% Hg); 0.4041 g gaben 0.3380 g HgS (72.00% Hg).

6. 5% ig. Amorpher Niederschlag, welcher zuerst gelb war, dann weiß wurde; er wurde nach 1½ Stunden abgesogen. (Aus der Mutterlauge wurden kleine Krystalle, offenbarlich Amidonitrat, bekommen.) Das Mittel von zwei Analysen gab 79.19% Hg.

7. 2.5% ig. Zuerst gelber, dann weißer Niederschlag, wurde nach 1½ Stunden abgesogen. (Aus der Mutterlauge kleine Krystalle, sicherlich Amidonitrat). Das Mittel von zwei Analysen gab 80.72% Hg.

8. Reines Wasser. Lichtgelber Niederschlag, bald in kleinen Krystallkörpern umgewandelt, welche noch nach längerer Zeit mit amorphen Massen gemischt waren. Wurde nicht analysiert.

Ber. für $(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ :	$\text{NH}_2\text{HgNO}_3$ :	$\text{NH}_2\text{HgNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ :
Hg 55.89	71.96	69.70

Die Analysen wurden so angestellt, daß die Substanz in Salzsäure gelöst mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt wurde; in einigen Fällen wurde das Quecksilbersulfid mit  $\text{CS}_2$  gewaschen, aber dies zeigte sich völlig unnötig.

Nur zwei Produkte wurden homogen erhalten, nämlich der Diaminnitrat in 1 und der Amidonitrat in 5 (und 4). Letzterer ist nach meinen Analysen wasserfrei; in der Literatur wird er als  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthaltend angegeben. — Sowohl KANE wie PESCI



geben einen Zwischenkörper an, welcher als  $(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_2\text{HgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  geschrieben werden könnte. Ich habe ihn nicht bekommen; möglicherweise bestand die eine der in 2 und 3 gefundenen Krystallarten aus dieser Verbindung, aber sie wurde nicht rein erhalten; auch aus warmen Lösungen von der Zusammensetzung von 2 wurde hauptsächlich Amidonitrat erhalten. Die Beobachtungen über das große Existenzgebiet des Amidonitrats machen es wenigstens unwahrscheinlich, daß der erwähnte Zwischenkörper eine stabile Verbindung sein kann, wiewohl ich keine entscheidenden Gründe habe, seine Existenz zu bestreiten.

Die amorphen Niederschläge mit höherem Hg-Gehalt als derjenige des Amidonitrats (entsprechend 6 und 7), sind im allgemeinen angesehen worden, eine besondere Verbindung  $(\text{NH})_2\text{Hg}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  enthalten aber stärkere Gründe für diese Annahme liegen nicht vor. Die in der Literatur publizierten Analysen sind sehr variierend und stimmen nicht gut auf diese Formel (ber. Hg 77.72 %); im allgemeinen sind die gefundenen Hg-Gehalte zu niedrig, während ich in 6 und 7 allzu hohe Hg-Gehalte gefunden habe. Sicherlich werden Gemische gebildet; ob irgendeine besondere amorphe Verbindung zuletzt nach dem Eintreten des Gleichgewichtszustandes als homogene Phase erhalten werden könnte, ist wohl kaum zu entscheiden, weil der stabile krystallinische Amidonitrat wohl zuvor zur Abscheidung gelangen wird. Als Komponenten der Gemische könnten gleichwohl der Nitrat von MILLONS Basis und eine amorphe Form des Amidonitrats als irgendeine intermediäre Verbindung angenommen werden.

Ich habe versucht, das Amidonitrat mit warmem Wasser auszuschütteln; weil das Gleichgewicht sich außerordentlich langsam einzustellen scheint, sind völlig beweisende Resultate nicht erzielt. Jedenfalls wurde nichts beobachtet, was dafür sprechen könnte, daß eine intermediäre Verbindung zur Ausscheidung gelangt; sondern alles deutete dahin, daß das Amidonitrat direkt in den Nitrat von MILLONS Basis überging. Wenn zuletzt das Abgeben von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wohl nicht völlig, aber beinahe aufgehört hatte, wurden Proben genommen. Die Substanz erschien unter dem Mikroskop als eine amorphe weiße Masse, in welcher hier und da kleine Krystallkerne, Spuren von nicht zersetztem Amidonitrat, beobachtet wurden.

Analyse: 0.3461 g gaben 0.3366 g HgS.

Ber. für  $\text{NHg}_2\text{NO}_3$ :  
Hg 84.05

Gefunden:  
83.85 %

Die von mir erhaltenen Produkte sind also nur Diaminnitrat, Amidonitrat und Nitrat von MILLONs Basis.

### Die Kombination Pyridin-Mercurisalze.

Im Zusammenhange mit den oben mitgeteilten Messungen über die Löslichkeit des Diaminchlorids in Ammoniaklösungen verschiedener Konzentrationen, habe ich einige Messungen über die Löslichkeit einiger Pyridin-Mercurisalze in wässerigen Pyridinlösungen von verschiedenen Konzentrationen gemacht; die Verhältnisse sind in diesen Fällen insoweit einfacher als in jenen, daß ein Zusatz von Pyridiniumsalz, um die Ausfällung einer Amido-Verbindung zu verhüten, natürlich nicht vonnöten ist. — Pyridin-Mercurisalze sind von präparativem Gesichtspunkte aus von PESCI<sup>1</sup> untersucht.

Über ein hierhergehörendes Hydrat gibt PESCI an, es werde in Lösung gehen, wenn das Sulfat mit  $\text{BaCO}_3$  zersetzt wird; die Lösung reagiert nicht gegen Phenolphthalin, sie läßt anfangs viel Quecksilberkarbonat absetzen und hält dann wenig Hg. Ich fand, daß eine 8%ige Pyridinlösung mit  $\text{HgO}$  längere Zeit geschüttelt, so wenig Hg gelöst, daß sie mit  $\text{H}_2\text{S}$  nur eine dunkelgelbe Farbe annahm. Ich glaube daher, daß die von PESCI bekommene Flüssigkeit irgendein Carbonat enthielt, um so mehr, weil es schlechtere Resultate mit kohlensäurefreien Reagentien wie  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$  bekommen zu haben scheint.

Chloride. Nach PESCI bekommt man aus  $\text{HgCl}_2$  und Pyridin die Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{HgCl}_2$ ; wenn diese mit Wasser behandelt wird, bekommt man  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHgCl}_2$ ; auch eine noch Hg-reichere Substanz  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{HgCl}_2)_3$  existiert. — Ich stellte die Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{HgCl}_2$  in folgender Weise dar: 20 g reines Pyridin wurde in Alkohol gelöst, darin wurde eine Lösung von 20 g  $\text{HgCl}_2$  in siedendem Alkohol infiltriert; die erhaltene Substanz enthielt 46.83% Hg anstatt berechnet 46.62% Hg. — Bei Behandlung mit reinem Wasser wird die Substanz, wie nach PESCIs Angaben zu erwarten, zersetzt; die Löslichkeit wurde mit Pyridinlösungen von 5—40% bestimmt. — Temperatur 18.1°.

(S. Tabelle, S. 102.)

Der Zuwachs an Löslichkeit ist sehr bedeutend; es besteht der Unterschied von den bei der entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Verbindung be-

<sup>1</sup> Gazz. 25, 2. 423.

Nr.	Normal in Pyridin	Normal in Hg	$x_1$	$x_2$
1	0.633	0.00233		
2	1.266	0.00375	2.06	1.38
3	2.532	0.00806	3.32	2.21
4	3.165	0.01216	5.51	3.68
5	3.798	0.01815	6.61	4.40
6	5.064	0.03665	7.30	4.86

kommen Zahlen, daß hier die Konzentration an Cl-Ionen nicht konstant ist, sondern wächst mit der Hg-Konzentration. Eine Berechnung ist nicht möglich, weil die Cl-Ionkonzentration nicht bestimmt ist; wahrscheinlich ist die Konstitution bedeutend; es waren ja die entsprechenden  $\text{NH}_3$ -Derivate bedeutend ionisiert, wie aus der großen Löslichkeitsherabsetzung durch Cl-Ionen hervorging. Wenn man zur Orientierung eine praktisch vollständige Ionisation annehmen wollte, würde man folgende Gleichungen bekommen:

1.  $C_{\text{Py}^2\text{HgCl}_2} = k_1$ ;
2.  $C_{\text{Py}^2\text{HgCl}_2} C^x_{\text{Py}} = k_{\text{II}} C_{\text{Py}_2 + x} \text{HgCl}_2$ ;
3.  $C_{\text{Py}_2 + x} \text{HgCl}_2 = k_{\text{III}} C_{\text{Py}_2 + x} \text{Hg}^{++} C^2_{\text{Cl}^-}$ .

Also

$$4. C^x_{\text{Py}} / C_{\text{Py}_2 + x} \text{Hg}^{++} C^2_{\text{Cl}^-} = K.$$

Weil die Konzentration der Dipyridinverbindung praktisch gegen diejenige der höheren Pyridinverbindungen negligierbar ist, kann man anstatt 4 schreiben

$$5. C^x_{\text{Py}} / C^3_{\text{Py}_2 + x} \text{Hg}^{++} = k \quad \text{oder} \quad C^x_{\text{Py}} / C^3_{\text{Hg}} = K.$$

Wenn man sukzessive für zwei Konzentrationen die  $x$ -Werte berechnet, welche Konstanten gibt, also z. B. für die Versuche 1 und 2 nach

der Formel  $x = \frac{3(\log \text{Hg}_1 - \log \text{Hg}_2)}{\log \text{Py}_1 - \log \text{Py}_2}$ , bekommt man die unter  $x_1$

verzeichneten Werte. Wenn man dagegen annimmt, daß die Verbindungen nur als binäre Elektrolyten aber vollständig zerfallen,

würde die Formel  $\frac{C^x_{\text{Py}}}{C^2_{\text{Hg}}} = k$  gelten, was zu den unter  $x_2$  ver-

zeichneten Zahlen führt. Die Berechnungen können nur eine Sache zeigen, nämlich daß unter allen Voraussetzungen die  $x$ -Werte beständig ansteigen; daher muß man annehmen, daß nicht ein, sondern mehrere höhere Pyridin-Additionsprodukte in den Lösungen vorhanden sind; unter diesen Umständen erscheint eine mehr eingehende physikalisch-chemische Untersuchung weniger verheißend.



Nitrate. PESCI beschreibt das Salz  $(C_5H_5N)_2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$ , welches aus warmem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Ich bekam das Salz, als zu einer Lösung von 40 g  $Hg(NO_3)_2$  in einem Gemisch von 60 ccm Wasser und 12 ccm verdünnter Salpetersäure 30 g reines Pyridin gesetzt worden. Die Substanz enthielt 38.55 % Hg anstatt berechnet 38.61 % Hg. — Die Löslichkeit wurde mit reinem Wasser und mit Pyridinlösungen von höchstens 10 % bestimmt. Temperatur 18.1°.

Nr.	Normal in Pyridin	Normal in Hg
1	0	0.1802
2	0.211	0.2289
3	0.422	0.2819
4	0.633	0.3365
5	0.844	0.3910
6	1.055	0.4494
7	1.266	0.5074

Auch hier ist eine sehr bedeutende Erhöhung der Löslichkeit durch Pyridin zu beobachten.

*Upsala, Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1907.

## Die Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde $\text{MnO}_2$ und $\text{Mn}_2\text{O}_3$ in Luft und Sauerstoff.

Von

R. J. MEYER und KURT RÖTGERS.

Mit 2 Figuren im Text.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt eine möglichst genaue Feststellung der Temperaturen, bei denen die Dissoziationsvorgänge  $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$  sich vollziehen. Unter „Dissoziationstemperatur“ wird diejenige Temperatur verstanden, bei der der Dissoziationsdruck des Sauerstoffes gleich dem äußeren Druck wird. Eine exakte Bestimmung dieser Temperaturen ist bisher noch nicht ausgeführt worden, vielmehr lassen die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Beständigkeitsgrenzen der Manganoxyde nur erkennen, daß das Dioxyd in Luft „bei dunkler Rotglut“ in das Sesquioxyd und dieses bei höher gesteigerter Temperatur in das Oxydoxydul übergeht. Genauer unterrichtet ist man nur über den Dissoziationsverlauf in Wasserstoff durch Arbeiten von MOISSAN<sup>1</sup> und besonders von GLASER.<sup>2</sup> Über die Umkehrbarkeit der Dissoziation in Luft und Sauerstoff gibt die zitierte Abhandlung von MOISSAN, sowie eine ausführlichere Untersuchung von GORGEU<sup>3</sup> ausreichende Anhaltspunkte, worauf weiter unten Bezug genommen werden wird. Von besonderem praktischen Interesse erscheint eine genaue Feststellung des Vorganges  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$  auch im Standpunkte der analytischen Chemie aus, da eine der bekanntesten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mangans auf der Überführung in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  beruht. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist

<sup>1</sup> MOISSAN, *Ann. chim. phys.* [5] **21** (1880), 232.

<sup>2</sup> GLASER, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 1.

<sup>3</sup> GEORGEU, *Compt. rend.* **106** (1888), 743.

mehrfach bezweifelt worden. Während FRESSENIUS<sup>1</sup> aussagt,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  werde jedes Mal bei erneutem Erhitzen dunkler, ohne sein Gewicht zu ändern, ist es nach den Erfahrungen anderer nicht leicht, ein konstantes Gewicht zu erzielen. So fand z. B. FRIEDHEIM,<sup>2</sup> daß der Sauerstoffgehalt des geglühten Oxyds unter Umständen nicht der Formel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  entspricht. Nach GOOCH und AUSTIN<sup>3</sup> soll man das geglühte Oxyd mit Salpetersäure befeuchten und noch einmal glühen. Die Hauptbedingung, um die Anwesenheit höherer Oxyde im geglühten Produkte auszuschließen, besteht nach den genannten Autoren darin, den Sauerstoffgehalt der Luft in der Nähe der zu glühenden Substanz durch apparative Vorkehrungen herabzudrücken. Immerhin sind derartige Vorschriften rein empirisch und darum unsicher.

#### Darstellung des Materiales.

Es handelte sich zunächst darum, für die Versuche absolut reines Mangandioxyd herzustellen. Wie bekannt, ist es nach den üblichen Methoden schwer,  $\text{MnO}_2$  wasserfrei und frei von Alkali zu erhalten. Es wurde deshalb die Darstellung durch trockene Zersetzung von Mangannitrat ausgeführt. Es wurde hierbei, um ein absolut reines Präparat zu erhalten, der von BAXTER und HINES<sup>4</sup> bei ihrer Atomgewichtsbestimmung des Mangans beschrittene Weg befolgt. Man ging von reinem Kaliumpermanganat aus, krystallisierte dasselbe einmal aus Wasser um und reduzierte die Lösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd. Aus dieser Lösung wurde das Mangan mit Ammoniumcarbonat gefällt. Das abgeschiedene Mangancarbonat wurde mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser sich frei von Kalium erwies, und dann in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die saure Lösung des Nitrats wurde eingedampft, entwässert und vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Es zeigte sich zunächst, daß, wenn man auch nur einige Gramm Substanz anwandte, selbst bei tagelangem Erhitzen auf ungefähr  $300^\circ$  die Salpetersäure nicht völlig ausgetrieben werden konnte. Man ging daher dazu über, die Schmelze in einem Plattingefäße im elektrischen Widerstandsofen bei systematisch gesteigerter Temperatur solange zu erhitzen, bis sich in dem erhaltenen Oxyd Salpetersäure nicht mehr

<sup>1</sup> Quantitative Analyse § 78.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **38** (1899), 690.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 264.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 202.



nachweisen liefs. Es ist hierbei zu bemerken, dafs die letzten Spuren von Salpetersäure mit auferordentlicher Hartnäckigkeit festgehalten werden. Es zeigte sich schliesslich nach einer ganzen Reihe von Versuchen, dafs die absolute Vertreibung der Säure erst nach längerem Erhitzen auf  $500^{\circ}$  mit Sicherheit zu erzielen ist, und ferner, dafs bei dieser hohen Temperatur Mangandioxyd noch beständig ist. Die Reinheit des so erhaltenen Produktes wurde durch jodometrische Analyse kontrolliert, die in zwei Versuchen 18.4 und 18.38% aktiven Sauerstoff ergab, während die Berechnung 18.39% verlangt. Das aus dem Nitrat bei  $500^{\circ}$  erhaltene Dioxyd ist ein feines tief bläulich schwarzes Pulver.

#### Methode der Untersuchung.

Das Haupterfordernis für eine exakte Feststellung der Dissoziationstemperaturen war selbstverständlich die Erzielung von absoluten Gleichgewichten. Man weifs, dafs solche bei der Dissoziation fester Stoffe, insbesondere von Oxyden, häufig praktisch schwer erreichbar sind. Zur schnellen und sicheren Erzielung von Endzuständen beim Erhitzen auf bestimmte Temperaturen hat NERNST ein sehr zweckmässiges Instrument, die sogenannte Mikrowage, angegeben. Ihr Vorteil besteht darin, dafs man sehr geringe Substanzmengen anwenden kann, wodurch die Genauigkeit der Wägung nicht beeinträchtigt wird. Man hat so eine sichere Gewähr dafür, die Erzielung wahrer Gleichgewichte in kürzester Zeit zu erreichen. Mit dieser Mikrowage sind eine Reihe erfolgreicher Untersuchungen über die Dissoziation fester Stoffe bereits durchgeführt worden. Es lag nahe, auch für die vorliegende Untersuchung diesen Apparat zu verwenden. Man kam jedoch von dieser Absicht zurück, weil es in unserem Falle wichtig erschien, nicht nur den Gang der Gewichtsabnahme festzustellen, sondern auch die Dissoziationsprodukte zu analysieren. Zur Erreichung dieses Zweckes mußten von vornherein gröfsere Substanzmengen angewandt werden. Es zeigte sich auch, dafs man bei hinreichend langer Erhitzungsdauer zu tatsächlichen Gleichgewichten gelangte. Hierfür sprechen die vielen Kontrollbestimmungen, die jedes Mal zu demselben Endwert führten. Die Versuche wurden folgendermafsen ausgeführt. Für die Erhitzung auf Temperaturen bis ungefähr  $600^{\circ}$  wurde ein kleiner, selbstverfertigter zylinderförmiger Widerstandsofen benutzt, den ein horizontales, beiderseitig offenes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase

umgab. Die Substanz, etwa 1—2 g, befand sich in einem Porzellanschiffchen. Die Temperaturen wurden mittels eines Pyrometers von LE CHATELIER gemessen und an einem geeichten Millivoltmeter abgelesen. Hierbei befand sich die Lötstelle des Thermoelementes stets dicht über der Substanz.<sup>1</sup> Nach gewisser Zeit wurde das Schiffchen aus dem Ofen genommen und gewogen, und dies solange bei sukzessive gesteigerter Temperatur wiederholt, bis eine Gewichtsabnahme die Überschreitung der Dissoziationstemperatur anzeigte, worauf bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz bei der betreffenden Temperatur weiter erhitzt wurde. War dieser Punkt erreicht, so ging man mit neuer Substanz in kleinen Temperaturintervallen zurück, um den Umwandlungspunkt mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Dieses Verfahren gestattete, letzteren mit einem maximalen Fehler von etwa  $\pm 10^\circ$  zu ermitteln. Eine Wiederholung der Bestimmung führte stets zu dem gleichen Resultate. Die beste Kontrolle für die wirkliche Erreichung der Gleichgewichte lag aber darin, daß jedes Mal nach Erzielung der Gewichtskonstanz die so erhaltenen Oxyde jodometrisch auf ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff geprüft wurden. Hierbei wurde stets völlige Übereinstimmung zwischen der durch jodometrische Analyse und der aus der Gewichtsabnahme ermittelten Zusammensetzung gefunden. Bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ$  wurde die Erhitzung in einem großen Widerstandsofen von HERÄUS unter Benutzung eines Porzellanrohres vorgenommen, der mit den zur Verfügung stehenden Stromverhältnissen eine Erhitzung bis auf etwa  $1300^\circ$  gestattete.

Die folgenden Versuche wurden mit einem Mangandioxyd ausgeführt, das nach längerem Erhitzen auf  $500^\circ$  den theoretischen Gehalt an aktivem Sauerstoff von  $18.39\%$  besaß und völlig frei von Salpetersäure war. Bis  $530^\circ$  war keine Gewichtsabnahme zu konstatieren. Bei  $530^\circ$ <sup>2</sup> begann Sauerstoff zu entweichen. Der Übergang von  $\text{MnO}_2$  in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vollzieht sich aber bei dieser Temperatur mit großer Langsamkeit. Wie die folgende Tabelle zeigt, erforderten 1.5284 g  $\text{MnO}_2$  eine Erhitzungsdauer von 86 Stunden, um vollständig in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  überzugehen. Bei weiterem mehrstündigen Erhitzen auf  $530^\circ$  konnte keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet werden.

<sup>1</sup> Durch Verschiebung der Lötstelle wurde konstatiert, daß im ganzen Bereiche des Schiffchens Temperaturgleichgewicht herrschte.

<sup>2</sup> Dieser Punkt dürfte mit einer Genauigkeit von  $\pm 5^\circ$  bestimmt sein.

1.5284 g  $\text{MnO}_2$ ;  $t = 530^\circ$ .

Erhitzungsdauer in Stunden	Abnahme	
	in g	in %
6	0.0742	4.85
22	0.1148	7.51
50	0.1186	7.76
76	0.1226	8.02
86	0.1266 (konst.)	8.3

Die Gewichtsabnahme von 8.3 % entspricht genau dem Übergange  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ , für den sich der Verlust von 8.29 % berechnet. Das so erhaltene Oxyd besaß nach dem Resultate der jodometrischen Analyse einen Gehalt von 10.1 % an aktivem Sauerstoff, bestand also aus absolut reinem Mangansesquioxyd. (Berechnet für  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  10.12 %.)

Bei weiterem Erhitzen erwies sich  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vollständig beständig bis  $940^\circ$ , d. h. bei sukzessiver Erhöhung der Temperatur um je  $50^\circ$  ergab die jedesmalige Wägung nach etwa ein- bis zweistündiger Erhitzung erst bei  $940^\circ$  eine Abnahme. Dieser Temperaturpunkt wurde auch hier wiederum durch systematische Einengung von beiden Seiten her mit möglichster Genauigkeit festgelegt. Bei  $940^\circ$  ging die Substanz kontinuierlich in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  über.

1.5892 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;  $t = 940^\circ$ .

Erhitzungsdauer in Stunden	Abnahme	
	in g	in %
5	0.0321	2.02
8	0.0454	2.86
12	0.0492 (konst.)	3.19

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, waren für die Umwandlung von 1.5892 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nur 12 Stunden erforderlich. Die Umwandlung  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  ging also, bei ungefähr gleicher Substanzmenge, etwa in dem siebenten Teile der Zeit vor sich als die Umwandlung  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Die jodometrischen Analysen ergaben einen Gehalt an aktivem Sauerstoff von 6.88 %, während die Theorie für  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  6.9 % verlangt.

Bei Erhöhung der Temperatur bis auf  $1300^\circ$  fand dann keine weitere Sauerstoffabgabe statt.



### Umkehrbarkeit des Vorganges $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ in Luft.

Es wurde nunmehr versucht, das durch Erhitzen von  $\text{MnO}_2$  resp.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gewonnene  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zurückzuverwandeln. Zu diesem Zwecke wurde das Oxyd lange Zeit bei Temperaturen, die in dem Beständigkeitsbereiche von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , d. h. zwischen 530 und

Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde in Luft.

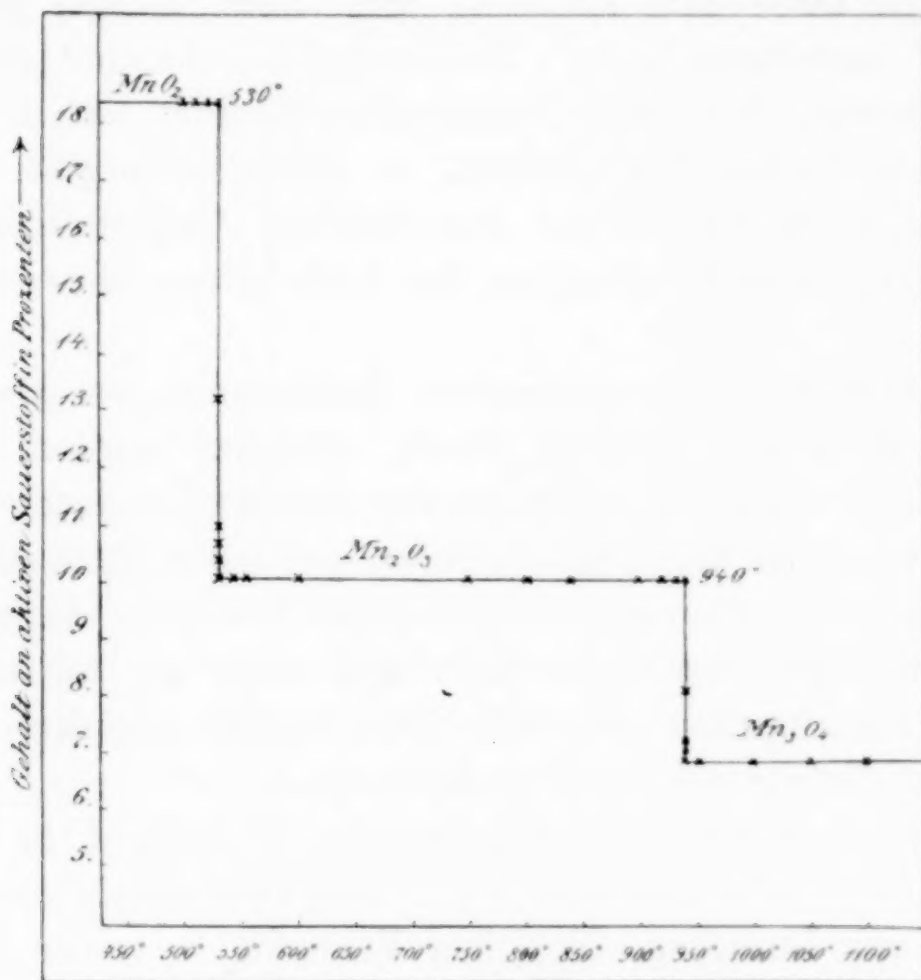


Fig. 1.

940° lagen, erhitzt, ohne daß jedoch selbst bei mehrere Stunden währender Versuchsdauer die geringste Gewichtszunahme konstatiert werden konnte.

Wie schon aus einer Angabe von MOISSAN<sup>1</sup> hervorgeht, hängt die Möglichkeit der Reoxydation von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  an der Luft von der Temperatur ab, der das Oxyd bei der Darstellung ausgesetzt war. So gelingt die Umwandlung  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  leicht, wenn das Oxyd-oxydul durch Reduktion des Dioxyds im Wasserstoffstrome dargestellt wird, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur<sup>2</sup> als die Reduktion in Luft erfordert. Ähnliche Beobachtungen führt

<sup>1</sup> MOISSAN, *Ann. chim. phys.* [5] **21** (1880), 232.

<sup>2</sup> Bei 230° nach GLASER, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 1.

auch GORGEU<sup>1</sup> an. Nach ihm oxydiert sich das bei dunkler Rotgut oder bei höherer Temperatur dargestellte Oxydoxydul unter keinen Umständen an der Luft, während bei niedrigen Temperaturen aus  $\text{MnO}$  durch Oxydation gewonnenes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  an der Luft in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder auch, wenn die Darstellung bei  $250-300^\circ$  geschah, in  $3\text{MnO}_2 \cdot 2\text{MnO}$  übergeht. Offenbar sind demnach für die Oxydationsgeschwindigkeit die verschiedenen Molekularzustände maßgebend, die das Oxyd unter dem Einflusse mehr oder weniger gesteigerter Temperatur annehmen kann. Wahrscheinlich handelt es sich um Polymerisationen, die einen hemmenden Einfluß auf die Wiederaufnahme des Sauerstoffes ausüben. — Jedenfalls ergibt sich, daß ein durch längeres Glühen auf dem Gebläse dargestelltes Manganoxydul ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) beim Erkalten an der Luft keinen Sauerstoff wieder aufnimmt.

Wenn also bei der analytischen Bestimmung des Mangans als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  die Resultate dadurch häufig unsicher werden, daß der Sauerstoffgehalt ein wenig höher ist als dem Manganoxydoxydul entspricht, so kann das keinesfalls an einer partiellen Rückverwandlung des Oxyds liegen, sondern es muß dieser Umstand einzig auf eine ungenügende Erhitzungsdauer resp. auf eine zu niedrige Glüh-temperatur zurückgeführt werden. Dies kommt natürlich besonders bei größeren Substanzmengen in Betracht.

Die vorhergehenden Versuche wurden in Luft, d. h. bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa  $\frac{1}{5}$  Atmosphäre ausgeführt. Es erschien nun von Interesse, dieselben Versuche in reiner Sauerstoffatmosphäre, d. h. bei einem Sauerstoffdruck von einer Atmosphäre, zu wiederholen. Die Art der Versuchsausführung war genau dieselbe wie vorstehend geschildert; nur liefs man durch das Erhitzungsrohr, welches sich in dem elektrischen Ofen befand, einen langsamen Sauerstoffstrom mit konstanter Geschwindigkeit passieren, der durch zwei Flaschen mit Schwefelsäure getrocknet wurde. Es

1.6555 g $\text{MnO}_2$ ; $t = 565^\circ$ .		1.5181 g $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; $t = 1090^\circ$ .	
Abnahme		Abnahme	
in g	in %	in g	in %
0.0766	4.63	0.0112	1.55
0.1226	7.41	0.0383	2.53
0.1374 (konst.)	8.28	0.0485 (konst.)	3.20

<sup>1</sup> GORGEU, *Compt. rend.* 106 (1888), 743.

zeigte sich, daß unter diesen Umständen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bei  $565^\circ$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei  $1090^\circ$  gebildet wurden.

Die jodometrischen Kontrollbestimmungen ergaben für das bei  $565^\circ$  erhaltene Oxyd 10.09, für das bei  $1090^\circ$  erhaltene 6.82 %

Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde in Sauerstoff.

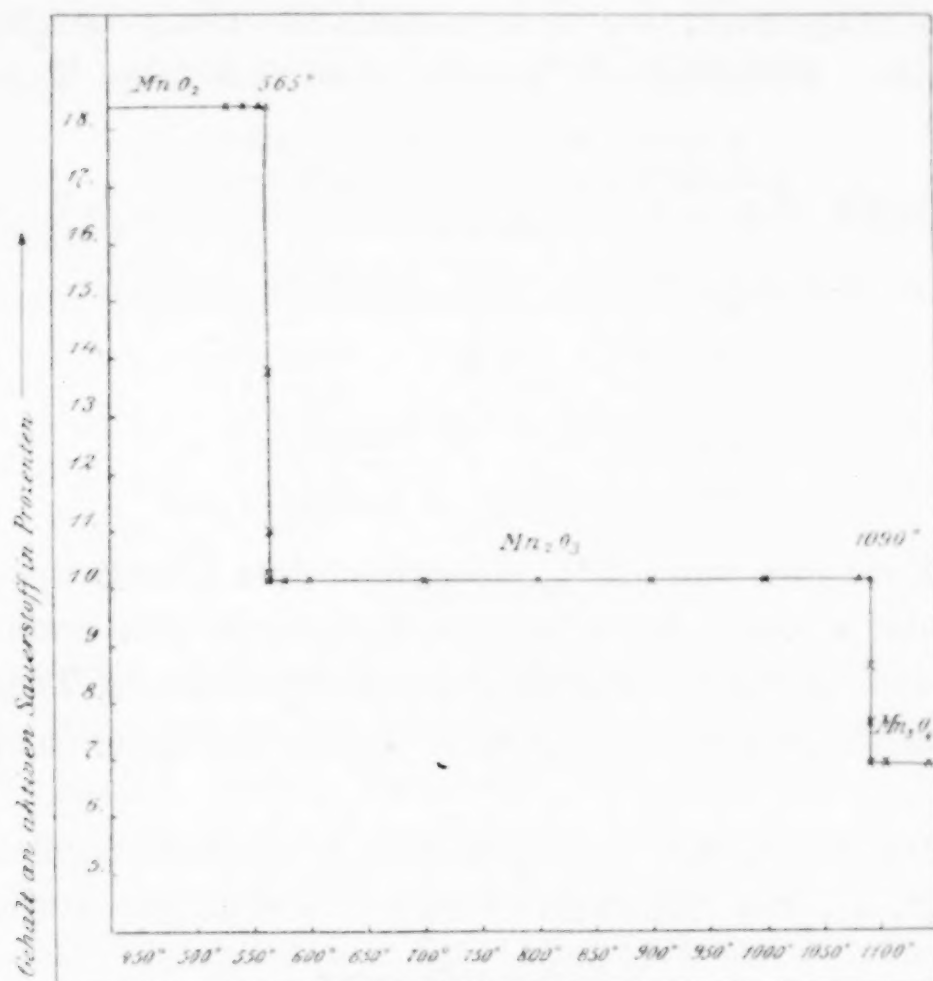


Fig. 2.

aktiven Sauerstoff, also fast genau die für  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  berechneten theoretischen Werte.

Die Dissoziationstemperatur von  $\text{MnO}_2$  wird also durch den Übergang von Luft- zu Sauerstoffatmosphäre um  $565 - 530 = 35^\circ$ , die des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  um  $1090 - 940 = 150^\circ$  erhöht.

**Umkehrbarkeit des Vorganges  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  in Sauerstoff.**

Erhitzt man  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  hinreichend lange Zeit im Sauerstoffstrome auf  $1090^\circ$ , so bildet sich, wie die vorherstehenden Versuche gezeigt haben,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Bezüglich der Umkehrbarkeit dieses Prozesses wurde nun folgendes beobachtet: Entfernte man das im Ofen auf über  $1090^\circ$  erhitzte und vollständig umgewandelte Oxyd ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) bei dieser Temperatur aus dem Ofen und liefs es an der Luft abkühlen, so



nahm das Oxyd keinen Sauerstoff auf, verhielt sich also genau so wie das in Luft erhitzte Produkt. Liefs man es aber im Ofen unter Durchleiten von Sauerstoff erkalten, so gelang eine vollständige Rückverwandlung in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Bei Temperaturen welche in dem Existenzbereich von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  liegen, wurde die Substanz ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) solange der Einwirkung des Sauerstoffes ausgesetzt, bis sich allmählich völlig  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zurückgebildet hatte. Die folgende Tabelle illustriert diese Tatsache.

1.8549 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;  $t = 900-650^\circ$ .

Zunahme	
in g	in %
0.0174	0.93
0.0396	2.1
0.0543	2.9
0.0595 (konst.)	3.2

Diese Zunahme von 3.2 % entspricht dem Übergange  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  absolut genau. Eine weitere Aufnahme von Sauerstoff war bei niedrigeren, im Existenzbereiche von  $\text{MnO}_2$  liegenden Temperaturen auch bei stundenlangem Erhitzen im Sauerstoffstrome nicht zu beobachten.

Dafs der Übergang  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  in Sauerstoffatmosphäre leicht erfolgt, ist von SCHNEIDER<sup>1</sup> zuerst beobachtet worden.

#### Zusammenfassung.

Es wurden die Dissoziationstemperaturen von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in Luft- und Sauerstoffatmosphäre gemessen. Hierbei ergab sich:

	Luft	Sauerstoff
$\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	530°	565°
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$	940	1090

Der Vorgang  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$  ist in Sauerstoffatmosphäre praktisch umkehrbar. Bei der analytischen Bestimmung des Mangans als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  erhält man stets ein dem Oxydationsgrade von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  genau entsprechendes Oxyd, wenn man lange genug auf eine Temperatur erhitzt, die oberhalb 940° liegt. Eine nachträgliche Wiederaufnahme von Sauerstoff findet beim Abkühlen an der Luft nicht statt.

<sup>1</sup> SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 107 (1859), 605.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

LX.

**Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen,  
Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium.**

Von

ALFRED G. C. GWYER.

Mit 8 Figuren im Text und 4 Tafeln.

**Einleitung.**

Vollständige Zustandsdiagramme liegen schon über die Legierungen des Aluminiums mit Natrium<sup>1</sup>, Kalium<sup>2</sup>, Magnesium<sup>3</sup>, Zink<sup>4</sup>, Silber<sup>5</sup>, Antimon<sup>6</sup>, Gold<sup>7</sup>, Thallium<sup>8</sup>, Zinn und Wismut<sup>9</sup> vor. Das Verhalten des Aluminiums zu Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium ist auch schon mehrfach untersucht worden, indessen sind Zustandsdiagramme nur für Aluminium mit Kupfer, Eisen und Kobalt veröffentlicht worden. Doch auch bei diesen drei Metallen sind die vorliegenden Zustandsdiagramme entweder nicht vollständig oder durchaus nicht einwandfrei. Infolgedessen wiederholte ich die Untersuchungen der Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, deren kupferreichere Glieder ein besonderes technisches Interesse beanspruchen und die des Eisens und Kobalts, und schloß an diese wiederholten Untersuchungen die bisher noch nicht ausgeführte Untersuchung der Legierungen des Aluminiums mit Nickel, Blei und

<sup>1</sup> C. H. MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 192.

<sup>2</sup> D. P. SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 112.

<sup>3</sup> G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 225.

<sup>4</sup> E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* **9** (1905), 504.

<sup>5</sup> G. J. PETRENKO, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 49.

<sup>6</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **48** (1905), 53.

<sup>7</sup> C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Phil. Trans.* **194 A** (1900), 201.

<sup>8</sup> F. DOERINCKEL, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 188.

<sup>9</sup> A. G. C. GWYER, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.

Cadmium. Ich bediente mich bei dieser Untersuchung der von Herrn Prof. G. TAMMANN<sup>1</sup> ausgebildeten Methode der thermischen Analyse, deren Ergebnisse ich durchweg durch Ausführung einer mikroskopischen Untersuchung der Legierungen vervollständigte.

### Kupferaluminium.

Bei meinen ersten Versuchen wurden abgewogene Mengen von Kupfer und Aluminium in kleinen hessischen Tiegeln mittels eines Gebläses im Kohlensäurestrom zusammengeschmolzen, gut durchgerührt, darauf mit einer Schicht von Holzkohlenpulver bedeckt und der Abkühlung überlassen.

Die nach diesem Verfahren bestimmten Abkühlungskurven stimmten aber, besonders zwischen 40—75 % Kupfer bei derselben Legierung nicht überein, weil sich die Konzentration durch Oxydation des Aluminiums änderte, und weil Häute von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Herstellung einer homogenen Schmelze verhinderten. Aus diesem Grunde entschloß ich mich, von einer 65 % igen Legierung auszugehen und die Legierungen von 0—70 % Kupfer in schwer schmelzbaren Jenenser Glasröhren durch Hinzufügung von Kupfer resp. Aluminium zur Legierung von 65 % Kupfer herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 1.5 kg der 65 % igen Kupferlegierung durch Zusammenschmelzen der beiden betreffenden Metalle in einem großen hessischen Tiegel, der in einem Koksofen erhitzt wurde, dargestellt. Der Kupfergehalt in verschiedenen Teilen der so erhaltenen Legierung wurde mittels einer Lösung von Kaliumjodid und einer normalen Natriumthiosulphatlösung titrimetrisch bestimmt. Diese analytischen Bestimmungen zeigten, daß der große Regulus an drei verschiedenen Stellen 64.9, 64.7 und 64.8 % Kupfer enthielt. Aus dieser Legierung wurden je 5 ccm der Legierungen von 70—0 % Kupfer durch Zusatz von Kupfer, resp. Aluminium, zur 65 % igen Legierung in Jenenser Glasröhren, durch welche ein Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde, zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurven der homogenen Schmelzen nach dem Erhitzen bis 800° aufgenommen, indem ich die Temperatur bis 450° verfolgte.

Die Versuchsanordnung war die von GRUBE<sup>2</sup> beschriebene. Von den kupferreicheren Legierungen wurden je 3.5 ccm in Porzellanröhren im elektrischen Ofen in einer Stickstoffatmosphäre aus

<sup>1</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.

<sup>2</sup> G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117.



Kupfer und der Legierung mit 35 % Aluminium zusammengeschmolzen; auch hierbei war ein merklicher Abbrand nicht zu konstatieren. Schliesslich wurden je 12.5 ccm der Legierungen mit 77.5—55 % Kupfer in glasierten Porzellanröhren über dem Gebläse aus der Legierung mit 65 % Kupfer und Kupfer resp. Aluminium in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen.

Wenn man in dieser Weise arbeitete, so stimmten die nacheinander aufgenommenen Abkühlungskurven derselben Legierungen, deren Bestimmung immer wiederholt wurde, gut miteinander überein.

In folgender Tabelle sind die auf die Skala des Luftthermometers reduzierten Mittelwerte der Temperaturen des Beginns der Krystallisation, der eutektischen Haltepunkte sowie ihre Zeitdauer, welche auf die Gewichtseinheit reduziert ist, angegeben. Ausserdem findet man auch noch die Temperaturen des Endes der Krystallisation, welche auf den Abkühlungskurven mit Krystallisationsintervallen im allgemeinen deutlich ausgeprägt waren. Nur bei den aluminiumreichen Legierungen mit 0—4 % Kupfer war das Krystallisationsintervall auf den Abkühlungskurven nicht deutlich ausgeprägt, deshalb bediente ich mich hier zur Bestimmung des Endes der Krystallisation des von G. TAMMANN<sup>1</sup> angegebenen Verfahrens. Die Kurve des Beginns der Krystallisation besteht aus den fünf Ästen *AB*, *BCD*, *DE*, *EF*, *FG* und weist folgende charakteristische Punkte auf: den Schnittpunkt *B* bei 88.5 % Kupfer, ein Maximum bei 87.6 % Kupfer, zwei Knicke *D* und *E* bei 56 und 45 % Kupfer und schliesslich einen eutektischen Punkt *F* bei 32.5 % Kupfer. Das Ende der Krystallisation solcher Schmelzen, aus denen sich nur Mischkrystalle ausscheiden, wird durch die unterhalb der Schmelzkurven verlaufenden Kurvenäste bestimmt. Dieselben geben gleichzeitig, angenähert, die Zusammensetzung des Mischkrystalles an, welcher sich bei einer bestimmten Temperatur mit der Schmelze im Gleichgewicht befindet.

Betrachten wir zuerst das Gebiet der kupferreicheren Legierungen zwischen 100—87.6 % Kupfer *ABC* (Figg. 1 u. 1a). Die Kurve des Beginnes der Krystallisation sinkt vom Schmelzpunkte des reinen Kupfers zum Punkte *B* bei 88.5 % Kupfer und steigt dann wieder bis zum Maximum *C* bei 1050° und 87.6 % Kupfer. Zwischen 100—91.5 % Kupfer weisen die Abkühlungskurven kurze Krystalli-

<sup>1</sup> G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III; *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 289.

Tabelle 1.

Gewichts- % Cu   Al (abgewogen)		Ausscheidung einer Krystallart Beginn   Ende d. Krystallisat.		Temp. des 1. Halte- punktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Halte- punktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 3. Halte- punktes in ° C	Zeit in Sek.
Reines Cu		1084							
98	2	1080	1070						
95.5	4.5	1070	1056						
92.5	7.5	1056	1044						
91.4	8.6	1052	1036						
91	9.0	?	—	1036					
90.5	9.5	?	—	1038					
89	11	?	—	1040					
88.5	11.5	1038	—						
88	12	1042	—						
*87.6	12.4	1050	—						
84	16	1044	1033						
81	19	1017	980						
*77.5	22.5	956	924						
*75	25	910	880						
72	28	852	684						
70	30	807	—	626	20	585	—		
*67.5	32.5	758	—	623	15	587	50		
64.8	35.2	728	—	625	10	589	110		
60	40	666	—	—	—	588	200		
57	43	626	—	—	—	589	290		
*55	45	613	—	—	—	590	340		
54	46	606	—	—	—	590	360		
51	49	598	—	—	—	590	290	540	20
50	50	595	—	—	—	590	230	545	30
48	52	?	—	—	—	588	180	545	50
45	55	—	—	—	—	588	50	543	95
42	58	583	—	—	—	—	—	544	150
40	60	573	—	—	—	—	—	544	170
37.5	62.5	564	—	—	—	—	—	543	225
35	65	556	—	—	—	—	—	544	250
32.5	67.5	—	—	—	—	—	—	544	310
30	70	561	—	—	—	—	—	544	260
25	75	587	—	—	—	—	—	540	200
20	80	601	—	—	—	—	—	542	150
10	90	628	—	—	—	—	—	542	50
5	95	646	—	—	—	—	—	?	—
3	97	649	587	—	—	—	—	—	—
2	98	651	628	—	—	—	—	—	—
1	99	655	?	—	—	—	—	—	—
Reines Al		657	—	—	—	—	—	—	—

Die mit einem \* bezeichnete Versuche wurden in großen Porzellanröhren mit größeren Mengen von 60—90 g wiederholt.

sationsintervalle auf, und dementsprechend konnte auch mikroskopisch konstatiert werden, daß diese Legierungen aus unter sich und in sich homogenen Polyedern bestehen. Zwischen 91.5—88.5 % Kupfer haben die Schmelzen bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit (1.8°

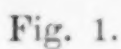


Fig. 1.



pro Sek.) nur einen Haltepunkt bei 1036—1040°, wenn aber die Abkühlungsgeschwindigkeit auf 1.4° pro Sekunde verringert wird, so waren bei der Legierung mit 91% Kupfer die Wärmeeffekte der primären Ausscheidung und der sekundären Krystallisation deutlich zu unterscheiden. Es folgt also aus den thermischen Untersuchungen, wenn auch nicht mit großer Sicherheit, die Existenz einer Mischungslücke; die Grenzen

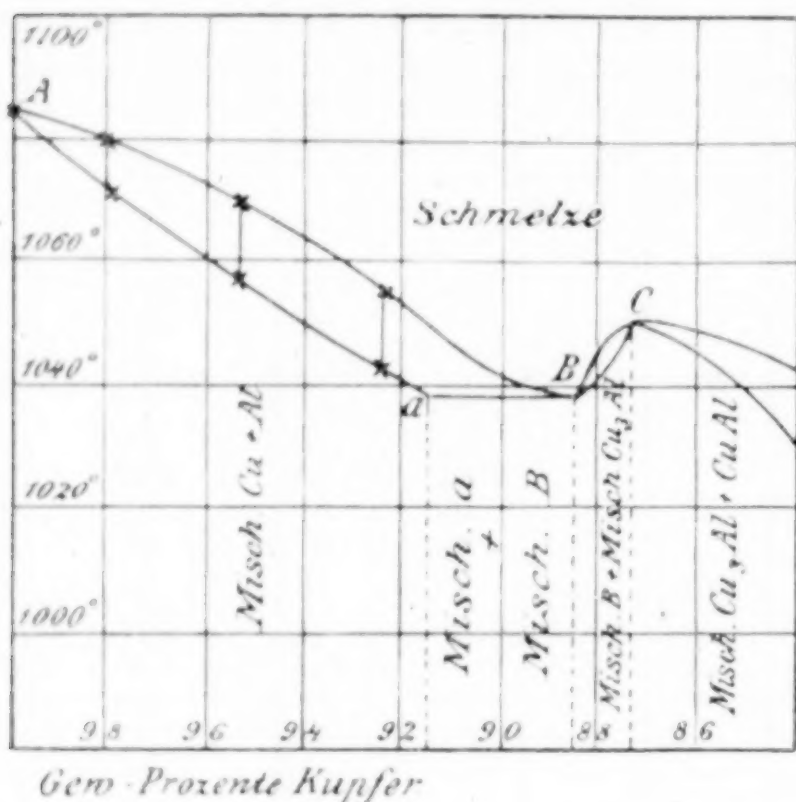


Fig. 1a.

lücke; die Grenzen dieser Mischungslücke werden durch mikroskopische Untersuchungen der Legierungen zu 91.5 und 88.5% Kupfer bestimmt. Die Legierung mit 88.5% Kupfer war ganz homogen und bestand aus unter sich homogenen Polyedern, während in der Legierung mit 89% Kupfer (Fig. 1, Taf. XII) neben langen Krystallnadeln erhebliche Mengen von einer zweiten Krystallart zu erkennen

waren. Diese Legierung mit 89% Kupfer bleibt unverändert nach dem Erhitzen während sechs Stunden bei 800°. Dasselbe konnte auch betreffs der Legierung mit 90.5% Kupfer festgestellt werden, während die Legierung mit 91.4% Kupfer, welche vor dem Exponieren nicht homogen war (Fig. 2), nach dem Erhitzen auf 800° während sechs Stunden aus unter sich homogenen Polyedern bestand. Die beiden Krystallarten in Legierungen mit 91.5 bis 88.5% Kupfer unterscheiden sich, da der Kupfergehalt des gesättigten Mischkrystalls A etwa 91.5% Kupfer und der des gesättigten Mischkrystalles B etwa 88.5% Kupfer beträgt, nur wenig betreffs ihrer Färbung voneinander. Am besten traten noch die Unterschiede dieser beiden Krystallarten beim Ätzen entweder mit konzentrierter Salpetersäure oder mit ammoniakalkalischer Lösung von Kupferchlorür zutage.

In Legierungen von 91.5—88.5% Kupfer sind nur zwei Krystallarten vorhanden, eine primär ausgeschiedene, welche von einer

anderen in sich homogenen Krystallart umgeben ist. An dieser zweiten Krystallart ist eine eutektische Struktur auch bei 300facher Vergrößerung nicht zu erkennen. Diesem Umstand ist im Diagramm Figg. 1 und 1a Rechnung getragen. Bei *C* hat die Kurve des Beginnes der Krystallisation ein Maximum und bei *B* ein Minimum. Die Krystallisation der Schmelzen von 91.5—88.5 % Kupfer würde sich dann in folgender Weise vollziehen. Nach Ausscheidung eines Mischkrystalles der Reihe *Aa* würde sich bei fallender Temperatur die Konzentration des ausgeschiedenen Mischkrystalles bis zum Punkte *a* ändern. Wenn das Mischkrystall die Zusammensetzung *a* angenommen hat, so entspricht die Zusammensetzung der Schmelze dem Punkte *B*. Nun krystallisiert die Schmelze *B*, da ihre Zusammensetzung einem Maximum auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation entspricht, wie eine chemische Verbindung. Infolgedessen wird der gesättigte Mischkrystall *a* bei weiterer Entziehung von Wärme aus der Schmelze von einer einzigen in sich homogenen Krystallart umgeben. Das Resultat der Krystallisation entspricht also den mikroskopischen Beobachtungen und widerspricht nicht den thermischen Beobachtungen.

Von 88.5 % Kupfer steigt mit wachsendem Aluminiumgehalt die Temperatur des Beginnes der Krystallisation von 1038° bis auf 1050°, um bei weiterem Aluminiumzusatz wieder zu fallen. Da die Legierung mit 87.6 % Kupfer nicht nur aus unter sich homogenen Polyedern (Fig. 3) besteht, sondern auch bei einer bestimmten Temperatur vollständig krystallisiert, was mit dem Umstande übereinstimmt, daß ihre Temperatur des Beginnes der Krystallisation die Maximale des benachbarten Konzentrationsgebietes ist, so darf man, da ihre Zusammensetzung der einfachen Formeln  $\text{Cu}_3\text{Al}$  entspricht, diese Legierung als eine chemische Verbindung betrachten. Diese Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Al}$  nimmt im festen Zustande nur bis zu 1 % Kupfer, aber bis zu 16 % Aluminium auf, wodurch eine Reihe von Mischkrystallen von 88.5 bis zu 71 % Kupfer entsteht. Die Farbe dieser Legierungen ändert sich allmählich von goldgelb in silberweiß. Die Krystallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven waren mit Ausnahme des Intervalles auf der Abkühlungskurve mit 72 % Kupfer deutlich ausgeprägt und die Struktur der Legierungen bis zu 75 % Kupfer war durchaus homogen, nur in den Legierungen zwischen 75—71 % war die Gegenwart von Schichtkrystallen zu konstatieren. Beim Erhitzen auf 600° während dreißig Stunden wurden auch die Legierungen mit 75, bzw. 72 % Kupfer vollständig homogen, die



mit 70 % Kupfer wurde aber nicht vollständig homogen. Infolgedessen muß die Konzentration des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen zwischen 72 und 70 % Kupfer, also rund bei 71 % Kupfer liegen.

Bei 625° reagiert das gesättigte Mischkrystall (*d*) mit der Schmelze *D* unter Bildung der Verbindung CuAl. Denn bei dieser Temperatur finden sich auf den Abkühlungskurven der Legierungen von 70 bis 56 % Kupfer allerdings wenig ausgeprägte Haltepunkte. Um die Zeitdauer dieser Haltepunkte in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration sicherer zu bestimmen, wurden mit erheblich größeren Mengen, nämlich mit 12.5 ccm, Abkühlungskurven der Legierungen aufgenommen. Dabei ergab sich, daß die Zeitdauer dieser Haltepunkte von 56 bis zu 70 % Kupfer deutlich zunimmt, deshalb muß die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung, welche sich aus dem gesättigten Mischkrystall *d* und der Schmelze *D* bildet, von der Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalles *d* nur wenig unterschieden sein. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, daß die Zeitdauer der Haltepunkte bei 590° bei der Legierung mit 70 % Kupfer verschwindet, dementsprechend ist auf Grundlage der thermischen Daten jener Verbindung die Formel CuAl, welche 70.12 % Kupfer verlangt, zuzuschreiben. Auch die Beobachtungen über die Struktur dieser Legierungen und ihre Änderungen beim Exponieren auf 600° entsprechen der Auffassung, daß sich bei 625° aus der Schmelze *D* und dem gesättigten Mischkrystall *d* die Verbindung Cu<sub>3</sub>Al bildet. Erhitzt man die Legierung mit 70 % Kupfer acht Stunden lang auf 600°, so erhält man die Fig. 4 dargestellte Struktur. In den dunkel geätzten Krystalliten der Verbindung CuAl sieht man dunkle Punkte, welche wahrscheinlich Reste des gesättigten Mischkrystalles *d* sind, die mit dem hellen Strukturelemente der Verbindung CuAl<sub>2</sub> noch nicht in Wechselwirkung getreten sind. Erhitzt man dieselbe Legierung noch längere Zeit, nämlich 30 Stunden, auf 600°, so nimmt die Menge der hellen Verbindung CuAl<sub>2</sub> deutlich ab, so daß die Legierung, wie erwähnt, fast vollständig homogen wird.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Verbindung CuAl (*DE*) sollte in der Weise zu der Konzentrationsachse verlaufen, wie es die gestrichelte Kurve *DE* andeutet. In der Tat liegen aber die Punkte, welche die gefundenen Temperaturen des Beginnes der Krystallisation angeben, auf einer Kurve, deren Verlängerungen, wenn man nicht besondere Unregelmäßigkeiten im Verlauf derselben annehmen will, über die Kurven *DC* und *EF* fallen würden. Diese



Lage der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation ist um so merkwürdiger, als hier keine Unterkühlungen auftreten, welche die Lage dieser Punkte zu niedrigeren Temperaturen verschieben können.

Bei  $590^{\circ}$  bildet sich aus der Schmelze *E* und der Verbindung  $\text{CuAl}$  die Verbindung  $\text{CuAl}_2$ . Die Zusammensetzung dieser Verbindung war besonders leicht genau festzustellen, weil ihre Bildungswärme recht erheblich ist. Das Maximum der Zeitdauer bei  $590^{\circ}$  liegt bei  $54.0\%$  Kupfer, die Formel  $\text{CuAl}_2$  verlangt  $53.99\%$  Kupfer. Hiermit stimmt auch der Umstand überein, daß die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei  $544^{\circ}$  bei der Legierung mit  $54.0\%$  Kupfer gleich Null wird. Diese Folgerungen wurden durch die Struktur der Legierungen durchaus bestätigt. Zwischen  $70\text{—}45\%$  Kupfer bestehen die Legierungen aus zwei Krystallarten, nämlich aus der primär ausgeschiedenen Verbindung  $\text{CuAl}$  und der sekundär gebildeten Verbindung  $\text{CuAl}_2$ . In Fig. 5 Taf. XII sieht man die Verbindung  $\text{CuAl}$  als dunkle Körner, umgeben von einer durchaus homogenen Grundmasse der Verbindung  $\text{CuAl}_2$ . Die Legierung mit  $54.0\%$  Kupfer enthielt, wie zu erwarten, nur eine Art von Krystallen.

Von  $45\%$  Kupfer (*E*) an fällt die Schmelzkurve fast geradlinig bis zum eutektischen Punkte *F* bei  $32.5\%$  Kupfer. Hier scheidet sich die Verbindung  $\text{CuAl}_2$  als primärer Konstituent aus, und zwar längs der Linie *EF*. In den Schliffen zwischen  $54$  bis  $32.5\%$  Kupfer läßt sich die Verbindung  $\text{CuAl}_2$  in einer mit vermindertem Kupfergehalt wachsenden eutektischen Grundmasse erkennen. In Fig. 6 sind die weißen Krystalle der Verbindung  $\text{CuAl}_2$  von einer eutektischen Grundmasse umgeben.

In Fig. 7 ( $32.5\%$  Kupfer) haben wir ein Bild des reinen Eutektikums selbst. Der helle Konstituent ist die Verbindung  $\text{CuAl}_2$ , und der dunkle das gesättigte Mischkrystall *g*, der  $4\%$  Kupfer enthält. Die genaue Zusammensetzung dieses Eutektikums wurde durch Interpolation aus den Zeitdauern bestimmt und auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. Von dem eutektischen Punkte *F* steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation bis zum Schmelzpunkte des reinen Aluminiums. Dementsprechend enthalten diese Legierungen neben einem primär gebildeten aluminiumreichen Strukturelement noch ein Eutektikum, in dem die helle Verbindung  $\text{CuAl}_2$  auftritt (Fig. 8). Doch krystallisiert aus diesen Schmelzen nicht reines Aluminium, sondern eine Reihe von aluminiumreichen

Mischkrystallen, was sowohl aus der Struktur der aluminiumreichen Legierungen, als auch aus dem Umstande folgt, daß auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 2 und 3 % Kupfer Intervalle gefunden wurden. Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalls *g* dieser Reihe wurde auf folgende Weise ermittelt. Legierungen von den Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 5 % Kupfer wurden durchschnitten und eine Hälfte derselben auf 525—530° während zwölf Stunden erhitzt. Beim Vergleich der Struktur der beiden Hälften ergab sich, daß dieselben bei der Legierung mit 1 % Kupfer durchaus homogen waren, bei den Legierungen mit 2 resp. 3 % Kupfer enthielt der nicht exponierte Teil der Legierungen noch geringere Mengen von Eutektikum, während der auf 530° erhitzte Teil vollständig homogen geworden war. Da ein solches Homogenisieren bei der Legierung mit 5 % Kupfer nicht gelang, so ist die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles *g* zwischen 3—5 % Kupfer, also bei 4 % Kupfer, anzunehmen.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchungen beschrieben habe, muß ich noch auf die Resultate anderer, welche sowohl unter sich als auch mit meinen Resultaten zum Teil in Widerspruch stehen, näher eingehen.

Die Kupfer-Aluminiumlegierungen sind in den letzten Jahren der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und mehrere Kurven des Beginnes der Krystallisation sind veröffentlicht worden.

Im Jahre 1895 veröffentlichte H. LE CHATELIER<sup>1</sup> eine Kurve der Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, auf der er zwei Maxima bei 50 und 87 % Kupfer und drei Minima bei 34, 54 und 92 % Kupfer fand. Hieraus schloß er, daß Kupfer und Aluminium wenigstens zwei Verbindungen miteinander —  $\text{CuAl}_2$  bzw.  $\text{Cu}_3\text{Al}$  — bilden, und daß wahrscheinlich eine dritte Verbindung existiert, deren Zusammensetzung in der Nähe der Verbindung, die der Formel  $\text{CuAl}$  entspricht, liegt. In seinem Diagramm lag aber das Maximum, das der Verbindung  $\text{CuAl}_2$  entsprach, nicht bei 54 % Kupfer, sondern bei 50 % Kupfer, und er glaubte, daß diese Abweichung durch die Bildung von Mischkrystallen verursacht wäre. Wie wir später sehen werden, liegt aber bei 50 % Kupfer in der Tat kein Maximum, sondern die Verbindung  $\text{CuAl}_2$ , die wirklich existiert, zerfällt beim Erhitzen bei 588° in eine Schmelze und Krystalle der Verbindung  $\text{CuAl}$ .

<sup>1</sup> H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. d'Enc.* 1895, 569 und *Contribution a l'étude des alliages* (Paris) 1901, S. 63. 421. 441.



L. GUILLET<sup>1</sup> stellte Kupfer-Aluminiumlegierungen aluminothermisch aus Kupferoxyd her und isolierte durch passende Behandlung der so enthaltenen Legierungen mit verschiedenen Säuren die folgenden Verbindungen  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{CuAl}_2$ .

1902 veröffentlichten W. CAMPBELL und J. A. MATHEWS<sup>2</sup> ein Diagramm der Kupfer-Aluminiumlegierungen. Sie fanden auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ebenfalls wie LE CHATELIER zwei Maxima bei 48 bzw. 87.6 % Kupfer, die den Verbindungen  $\text{Cu}_2\text{Al}_5$  und  $\text{Cu}_3\text{Al}$  entsprachen und drei Minima bei 34, 56<sub>1</sub> und 93 % Kupfer. Das erste dieser Maxima entsprach einem Eutektikum, das bei 535° von 10 bis zu 48 % Kupfer reichte. Außerdem beobachteten sie noch kleinere Wärmeeffekte zwischen 0—10 % Kupfer bei 535°, zwischen 55—67 % Kupfer bei 580°, zwischen 60—68 % Kupfer bei 640°, und schließlich zwischen 73—85 % Kupfer bei ungefähr 880°, über deren Ursachen sie sich nicht geäußert haben.

Die zwischen 0—10 % Kupfer bei 535° gefundenen Wärmeeffekte sind eine Fortsetzung des Eutektikums, welches, wie festgestellt ist, von 54—4 % Kupfer reicht. Die Wärmeeffekte bei 580° fand ich genauer bei 588—590° und zwar erstreckten sich diese Wärmeeffekte von 45—70 % Kupfer. Der von CAMPBELL bei 640° gefundene Wärmeeffekt entspricht offenbar dem von mir bei 625° gefundenen, dessen Grenzen ich zu 56—71 % Kupfer bestimmte. Nur den von CAMPBELL bei 880° gefundenen Wärmeeffekt konnte ich nicht wieder finden, obwohl ich in dem betreffenden Konzentrationsgebiete die Abkühlungskurven von Schmelzen mit je 12.5 ccm bestimmte. Späterhin hat CAMPBELL<sup>3</sup> durch mikroskopische Untersuchungen Resultate über die Struktur des Kupfer-Aluminium Legierungen erhalten, welche den meinigen viel näher kommen, als die Resultate der thermischen Untersuchungen von CAMPBELL und MATHEWS. Er fand erstens die Gegenwart eines Eutektikums, welches sich offenbar bei 544° gebildet hat.

Ferner gibt CAMPBELL an, daß die Legierung mit 48 % Kupfer, für welche er zuerst einen maximalen Schmelzpunkt zu konstatieren geglaubt hatte, nicht homogen ist, sondern daß die Legierung mit 54 % Kupfer aus einer einzigen Krystallart besteht. Es liegt also auf der Hand, daß die Autoren, welche ein Maximum auf der Kurve

<sup>1</sup> L. GUILLET, *Bull. Soc. d'Enc.* [2] 1902, 236.

<sup>2</sup> W. CAMPBELL u. J. A. MATHEWS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 253.

<sup>3</sup> W. CAMPBELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904), 1290.



des Beginnes der Krystallisation bei etwa 50 % Kupfer gefunden haben, sich geirrt haben müssen, denn nach übereinstimmender Angabe aller derjenigen, welche die Kupfer-Aluminiumlegierungen untersucht haben, besteht die Legierung mit 54 % Kupfer aus einer einzigen Krystallart.

Ferner bemerkte CAMPBELL in den Schmelzen mit 54—78 % Kupfer in Form von Dendriten oder unregelmäßiger Massen eine neue Krystallart. Diese Krystallart entspricht offenbar der Verbindung CuAl. Schließlich gibt CAMPBELL an, daß die Legierungen mit 78—83 % Kupfer homogen waren, daß sie von 83—90 % Kupfer aus zwei Krystallarten bestanden und von 90—100 % Kupfer vollständig homogen waren. Hätte CAMPBELL die Legierungen von 71—78 % Kupfer zu homogenisieren versucht, so hätte er wohl in Übereinstimmung mit mir gefunden, daß durch Erhitzen auf 600° auch die Legierungen zwischen 71—78 % Kupfer homogen werden. Die Nichtübereinstimmung in Angaben von CAMPBELL und mir betreffs der Mischungslücke bei 1038° kann wohl nur darauf zurückgeführt werden, daß CAMPBELL bei der Herstellung seiner Legierungen den so leicht eintretenden Verlust an Aluminium nicht vermieden hat. Irgendwelche Angaben, in welcher Weise CAMPBELL den Aluminiumabbrand vermieden hat, sind in seinen Abhandlungen nicht zu finden.

Im folgenden Jahre (1905) erschien ein vollständiges Zustandsdiagramm von L. GUILLET.<sup>1</sup> Dieses Zustandsdiagramm steht in folgenden Hauptpunkten mit der Erfahrung in Widerspruch. Aus dem Zustandsdiagramm von GUILLET folgt erstens, daß Aluminium mit Kupfer eine Reihe von Mischkrystallen von 0—25 % Kupfer bildet. Dieser Angabe widersprechen alle anderen Beobachter. CAMPBELL gab die Löslichkeit von Kupfer in krystallinischem Aluminium zu 2 % Kupfer an, CARPENTER und EDWARDS zu 5 % Kupfer, während ich dieselbe zu 4 % Kupfer finde.

Ferner müßten nach GUILLETs Diagramm die Legierungen von 40—55 % Kupfer aus einer Reihe von Mischkrystallen bestehen; doch sowohl von CARPENTER und EDWARDS als auch von mir wurde konstatiert, daß diese Legierungen immer aus zwei deutlich verschiedenen Krystallarten bestehen. Ferner sollten nach GUILLET die Legierungen von 60—84.5 % Kupfer aus unter sich homogenen

<sup>1</sup> L. GUILLET, *Compt. rend.* [1] 141 (1905), 464; *Révue de Métallurgie* 1905, 568.

Mischkrystallen bestehen. Diese Angabe steht aber sowohl mit den Angaben von CAMPBELL als mit meiner im Widerspruch, da die fragliche Reihe von Mischkrystallen nur von 71—88.5 % Kupfer reicht. Bei 70 % Kupfer sollen nach GUILLET die Schmelzen ohne Änderung ihrer Zusammensetzung als Verbindung  $\text{CuAl}$  krystallisieren. Wenn das der Fall wäre, so müßte die Tangente an der Kurve des Beginnes der Krystallisation in diesem Punkte nach einem bekannten Satz von GIBBS horizontal sein, was aber bei dem von GUILLET gegebenen Verlauf der Kurve des Beginnes der Krystallisation nicht eintritt. Bei den Legierungen zwischen 84.5—91.4 % Kupfer glaubte GUILLET durch Abschreckungen, bei 750° einen Zerfall der oberhalb 750° homogenen Mischkrystalle nachgewiesen zu haben. Bei 490° und 150° sollen noch weitere Umwandlungen eintreten. Bei den beiden höheren von GUILLET angegebenen Temperaturen habe ich thermische Effekte nicht beobachten können, sondern ich fand eine Mischungslücke zwischen 88.5—91 % Kupfer, auf deren Existenz die Vorgänge bei der Krystallisation aus den Schmelzen hingewiesen und welche durch die mikroskopischen Befunde festgestellt wurden.

Nach Abschluß meiner Arbeit erschien eine umfangreiche Untersuchung der Herren CARPENTER und EDWARDS<sup>1</sup> über Kupfer-Aluminiumlegierungen. Betreffs der thermischen Daten weichen die Angaben der beiden Verfasser in zwei Hauptpunkten von meinen Befunden ab. Dieselben gaben an, zwischen 780—880° bei 84 bis 81 % Kupfer und zwischen 880—600° bei 81—73 % Kupfer thermische Effekte gefunden zu haben, haben aber über dieselben keinerlei weitere Angaben gemacht. Dasselbe gilt auch von dem thermischen Effekt, welchen sie bei 580—600° zwischen 73—54 % Kupfer zu finden glaubten. Der Verlauf der von ihnen gegebenen Kurve des Beginnes der Krystallisation stimmt mit meinen Bestimmungen befriedigend überein.

Betreffs der Verbindungen des Aluminiums mit Kupfer haben sie vor allem die Verbindung  $\text{CuAl}$ , welche sich bei den auch von ihnen gefundenen Wärmeeffekten bei 625° bildet, nicht erwähnt. Dagegen glauben sie eine neue Verbindung  $\text{Cu}_4\text{Al}$  mit 91.4 % Kupfer gefunden zu haben und zwar auf Grund einer Rückstandsanalyse, indem sie eine 90 % Kupfer enthaltende Legierung als Anode in einer Lösung von Eisenchlorid in Salzsäure benutzten und den Rück-

<sup>1</sup> H. C. H. CARPENTER and C. A. EDWARDS, Eighth Report to the Alloys Research Committee. Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers 1907.



stand analysierten. Dieser Rückstand entspricht seiner Zusammensetzung nach sehr nahe dem gesättigten Mischkrystall (Fig. 2). Auch der andere Grund, welchen die Verfasser als für die Existenz dieser Verbindung sprechend anführen, kann nicht anerkannt werden. Sie geben nämlich an, daß nach längerem Erhitzen in einer Legierung mit 90.1 % Kupfer sich aus kleineren Krystallen größere bilden (Tafel 13, Fig. 130) ihrer Abhandlung). Nun ist aber eine solche Bildung aus kleineren Krystallen eine sehr häufig zu beobachtende Erscheinung, welche mit der Bildung einer Verbindung nichts zu tun hat.

Betreffs der Struktur der Legierungen besteht zwischen uns in der Hauptsache folgende Differenz. Die Verfasser geben an, daß die Legierungen von 87 % Kupfer an bis zu 73 % Kupfer nicht homogen sind, während ich eine Reihe von Mischkrystallen von 87—71 % Kupfer fand. Diese Legierungen waren nach dem Exponieren auf 600° sämtlich homogen. Auch die Photogramme der Verfasser (Tafel 14, Figg. 132 u. 133) der Legierungen mit 84.6 resp. 79.3 % Kupfer widersprechen meinen Befunden nicht. Denn bei der ersten Legierung handelt es sich offenbar um ein Konglomerat von Polyedern, deren Schliffflächen je nach ihren Richtungen verschieden geätzt werden, und die zweite Legierung könnte sehr wohl wie auch die Legierung mit 72.9 % Kupfer beim Exponieren auf 600° homogen werden.

Ich glaube also CARPENTER und EDWARDS gegenüber die Resultate meiner Untersuchungen aufrecht erhalten zu können und sehe fürs Erste keinen zwingenden Grund, um die einfache von mir entwickelte Auffassung zugunsten der von CARPENTER und EDWARDS ihrer eigenen Angabe nach als nicht genügend klar und sicher gestellte Auffassung zu ändern.

#### Eisen-Aluminium.

Die Legierungen des Aluminiums mit Eisen sind bis jetzt wenig untersucht worden. Im Jahre 1895 hat Sir W. C. ROBERTS AUSTEN<sup>1</sup> eine Kurve des Beginnes der Krystallisation veröffentlicht. Er gab an, daß die Schmelzkurve vom Schmelzpunkte des reinen Eisens zu demjenigen des reinen Aluminiums sinkt, und daß ungefähr bei 650° eine eutektische Krystallisation zwischen 35—0 % Eisen stattfindet.

Beim Zusammenschmelzen von einem Teil Eisen mit drei Teilen

<sup>1</sup> Sir W. C. ROBERTS-AUSTEN, *Proc. Instit. Mech. Engin.* 1895; *Engineering* 59 (1895), 744.



Aluminium erhielt O. BRUNCK<sup>1</sup> einen krystallinen Regulus, welcher durch passende Behandlung mit 2% iger Salzsäure eisengraue Krystalle hinterliefs, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{FeAl}_3$  entsprach.

L. GUILLET<sup>2</sup> hat die FeAl-Legierungen mikroskopisch untersucht und teilt sie in drei Gruppen ein. Zwischen 0—40.9% Eisen bestehen seinen Angaben nach die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung  $\text{FeAl}_3$ , welche sich in einer Grundmasse von Aluminium befindet, zwischen 40.9—58% Eisen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  mit 57.90% Eisen, umgeben von der sekundär ausgeschiedenen Verbindung  $\text{FeAl}_3$  und zwischen 58—67.5% Eisen aus der Verbindung FeAl, als primärer Konstituent, umgeben von der Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$ . Die eisenreicheren Legierungen wurden von ihm nicht untersucht.

Ferner hat GUILLET<sup>3</sup> Eisenaluminiumlegierungen aus Eisenoxyd aluminothermisch hergestellt und durch passende Behandlung der so erhaltenen Legierungen mit Säuren die beiden Verbindungen  $\text{FeAl}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{Al}_3$  isoliert. Bei der Untersuchung der FeAl-Legierungen verfuhr ich in folgender Weise. Die verschiedenen Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Eisen<sup>4</sup> im Porzellanrohr, welches im elektrischen Ofen erhitzt wurde, hergestellt. Um den Abbrand möglichst zu verhindern, wurden die Schmelzungen in einer trockenen Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Die Legierungen wurden stets bis über den Schmelzpunkt des Eisens erhitzt, um ganz sicher zu sein, daß alles Eisen geschmolzen war; darauf wurde mit einem Porzellanstäbchen gut umgerührt und schliesslich wurden nach Abstellen des Stromes die Abkühlungskurven aufgenommen. Sämtliche Temperaturen wurden mittels folgender Schmelzpunkte auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Zink 419°, Antimon 630.6, Gold 1064, Nickel 1451. Es

<sup>1</sup> O. BRUNCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] **34** (1901), 2733.

<sup>2</sup> L. GUILLET, *Génie civil* **41** (1902), 380.

<sup>3</sup> L. GUILLET, *Compt. rend.* **134** (1902), 236.

<sup>4</sup> Die Zusammensetzung des Eisens ist in *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 138 angegeben.

C	—0.07 %
Si	—0.06 %
Mn	—0.10 %
P	<0.01 %
S	—0.019 %
Cu	—0.015 %

sei noch bemerkt, daß die Abkühlungskurven bis 500° verfolgt wurden.

Die Resultate der thermischen Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und in dem Diagramm Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

Gewichts-% Fe      Al (abgewogen)		Ausscheidung einer Krystallart Beginn   Ende d. Krystallisation		Temp. des 1. u. 2. Halte- punktes in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Magnetische Um- wandlungen
Reines Al		653	—	—	—	
3	97	742	—	649	150	
7	93	813	—	648	130	
10	90	876	—	646	110	
15	85	990	—	645	105	
20	80	1029	—	646	85	
27.5	72.5	1122	—	646	50	
30	70	1132	—	639	35	
35	65	1140	—	635	25	
40	60	1144	—	633	5	
42.5	57.5	1146	1142			
45	55	1149	1138			
47.5	52.5	1149	1133			
50	50	1152	—	?		
52.5	47.5	1173	—	1143	50	
55	45	1195	—	1125	30	
57.5	42.5	1215	—	1102	20	
60	40	1232	—	1085	15	
62.5	37.5	1261	—	1088	5	
65	35	1274	—	—	—	
67.5	32.5	1320	1143	—	—	
70	30	1335	1196	—	—	
80	20	1439	1364	—	—	816
85	15	1480	—	—	—	—
90	10	1507	1455	—	—	844
99	1	1515	1449	—	—	865
Reines Fe		1515	—	—	—	869

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, fällt die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Schmelzpunkte des reinen Eisens, *E*, ziemlich steil bis zum Knicke *C* bei 50% Eisen und sinkt dann zuerst langsam und schließlich wieder schneller zum Schmelzpunkte des reinen Aluminiums *A*. Der Verlauf meiner Kurve des Beginnes der Krystallisation stimmt im allgemeinen mit dem Verlauf der von

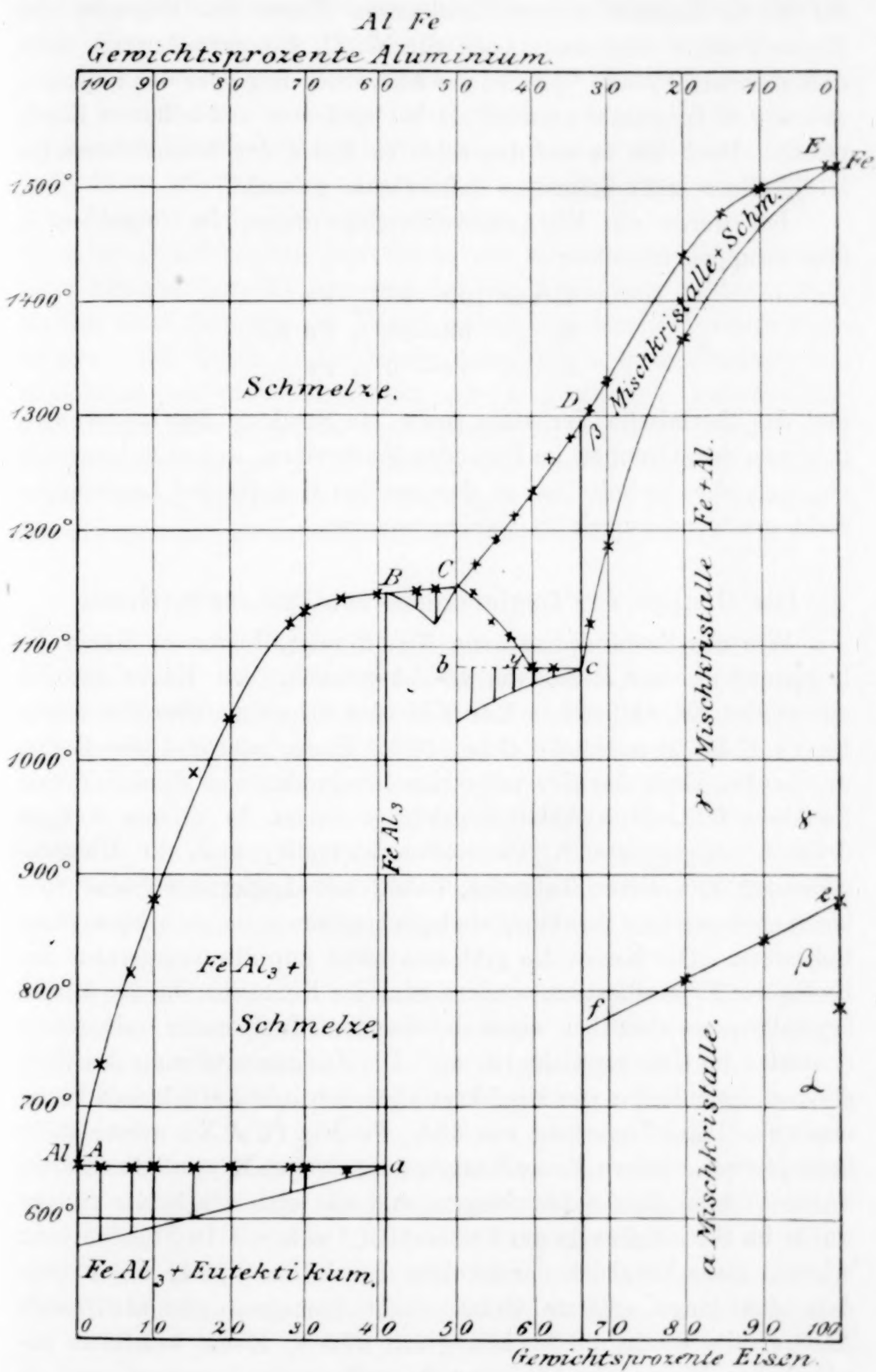


Fig. 2.



Sir W. C. ROBERTS-AUSTEN bestimmten Kurve des Beginnes der Krystallisation überein. Auch Sir W. C. ROBERTS-AUSTEN fand, daß zwischen 30—60 % Eisen die Kurve des Beginnes der Krystallisation viel langsamer ansteigt als bei niederem und höherem Eisengehalt. Doch hat er auf den scharfen Knick der Schmelzkurve bei 50 % Eisen nicht besonders aufmerksam gemacht.

Ich werde die Eisen-Aluminiumlegierungen im folgenden in drei Gruppen einteilen:

1. von 100—66 % Fe,
2. „ 66—48 % Fe und
3. „ 48— 0 % Fe

und das thermische Verhalten sowie die Struktur der Legierungen in diesen drei Gruppen im folgenden beschreiben, wobei zu bemerken ist, daß die Verhältnisse in der zweiten Gruppe der Legierungen nicht genügend aufgeklärt werden konnten.

#### Die Gruppe der Legierungen von 100—66 % Eisen.

Wie das Zustandsdiagramm Fig. 2 zeigt, bilden in diesen die Legierungen einer Reihe von Mischkrystallen. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation  $ED$  fällt vom Schmelzpunkte des reinen Eisens  $E$  bis zum Knicke  $C$  bei 50 % Eisen, während die Kurve, welche das Ende der Krystallisation beschreibt, vom Punkte  $E$  zum Punkte  $c$  fällt. Die Abkühlungskurven zeigen in diesem Gebiete deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle, und, in Übereinstimmung mit dieser Tatsache, haben alle Legierungen eine vollkommen homogene Struktur, sie bestehen aus unter sich homogenen Polyedern. Die Kurve  $Ec$  gibt also nicht nur die Temperatur des Endes der Krystallisation, sondern auch die Konzentration des Mischkrystalles, welcher bei einer bestimmten Temperatur mit seiner Schmelze im Gleichgewicht ist, an. Die Zusammensetzung des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen  $c$  wurde auf folgende Weise ermittelt. Eine Legierung mit 65 % Fe (Fig. 1 Taf. X), welche nicht homogen war, sondern kleine Mengen einer zweiten Krystallart enthielt, wurde in zwei Stücke zerschlagen, und das eine der beiden Stücke wurde im Stickstoffstrom auf 1020—1030° während 10 Stunden lang erhitzt. Beim Vergleich der Struktur der beiden Stücke ergab sich, daß das lange erhitzte Stück nicht homogen geworden war. Andererseits wurde die Legierung mit 67.5 % Eisen, welche in gewöhnlicher Weise abgekühlt wurde, vollständig homogen, und es

muß also die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles  $c$  zwischen 67.5—65 % Eisen, also rund bei 66 % Eisen liegen.

Die eisenreichen Mischkrystalle waren stark magnetisierbar. Doch nimmt der Wert ihrer magnetischen Permeabilität mit abnehmendem Eisengehalt schnell ab, so daß schon die Legierung mit 70 % Eisen wie auch alle eisenärmeren Legierungen auf eine empfindliche Magnetnadel nicht mehr einwirken.

Die Temperaturen, bei denen die magnetische Permeabilität beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden nach dem von G. TAMMANN<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren gemessen. Die Kurve  $ef$  beschreibt den Einfluß eines Zusatzes von Aluminium auf die Temperatur der magnetischen Umwandlung. Thermische Effekte, welche der Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Eisen oder der Umwandlung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Eisen entsprechen, wurden nur beim reinen Eisen, nicht aber bei der Legierung mit 99 % Eisen und Legierungen mit mehr Aluminium gefunden.

#### Die Gruppe der Legierungen von 66—48 % Eisen.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation hat ungefähr bei dem Punkte  $D$  einen Wendepunkt und ihre Krümmung ist von  $C$  nach  $D$  schwach konvex zur Konzentrationsachse. Auf den Abkühlungskurven zwischen 66—50 % Eisen finden sich sowohl primäre Knicke als auch eutektische Haltepunkte, und zwar liegen diese Haltepunkte bei den Legierungen mit 65, 62.5 und 60 % Eisen bei derselben Temperatur, bei 1087°. Dann aber steigen von 57.5—50 % Eisen diese Haltepunkte zu höheren Temperaturen. Die Temperaturen dieser Haltepunkte sind im Diagramm durch Kreuze gekennzeichnet, und ihre Zeitdauer auf der Horizontalen  $b\ c$  verzeichnet, weil sowohl die Zeitdauer der Krystallisation hier regelmäÙig mit wachsendem Eisengehalt abnimmt, und weil das Eutektikum, welches bei diesen verschiedenen Temperaturen krystallisiert, in allen Legierungen von 52.5—65 % Eisen dieselbe lamellare Struktur hat (Figg. 2, 3, 4 Tafel X). Betreffs der Struktur des Eutektikums in der Legierung mit 50 % Eisen kann das nicht mit Sicherheit behauptet werden. Es wäre möglich, daß das Eutektikum in der Legierung mit 50 % Eisen sich betreffs seiner Struktur von dem Eutektikum in Legierungen von 52.5 bis 65 % Eisen unterscheidet. Ferner findet sich in Legierungen von 65—57.5 % Eisen dieselbe in hellen Krystalliten primär ausge-

<sup>1</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 359.



schiedene Krystallart, deren Menge mit wachsendem Aluminiumgehalt abnimmt und in der Legierung mit 57.5 % Eisen fast verschwindet (Figg. 2 u. 3).

In den Legierungen mit 55 und 52.5 % Eisen tritt, primär gebildet, eine andere Krystallart auf. Es sind das die dunklen langen Krystalle (Fig. 4), welche immer von einer dünnen Schicht einer hellen Masse umhüllt sind. Die Legierung mit 50 % Eisen (Fig. 5 Taf. X) enthält, trotzdem dieselbe bei einer Temperatur von 1152° vollständig krystallisiert, größere Mengen eines hellen primär gebildeten Strukturelementes und nicht unerhebliche Mengen des erwähnten Eutektikums.

Da es nicht unmöglich war, daß ein geringer Siliciumgehalt diese Abnormitäten verursachte, so habe ich die Legierungen mit 60 und 55 % Eisen nochmals in Magnesia-, statt Porzellanröhren, hergestellt. Sowohl die Abkühlungskurven dieser Legierungen, als auch die Struktur hatten sich nicht geändert.

Ferner exponierte ich die Legierung mit 55 % Eisen auf 1115°, doch hatte sich hierbei die Struktur der Legierung (Fig. 4) nicht geändert.

Das Abschrecken der Legierung mit 50 % Eisen von 1120° an änderte ebenfalls die Struktur der Legierung nicht. Die beschriebenen Tatsachen sind vom Standpunkte der Lehre des heterogenen Gleichgewichtes nicht verständlich.

#### Die Gruppe der Legierungen von 48—0 % Eisen.

Von 47.5—40.8 % Eisen findet man auf den Abkühlungskurven Krystallisationsintervalle, welche mit wachsendem Aluminiumgehalt kleiner werden. Diese Legierungen bestehen, entsprechend ihrer Krystallisation, aus unter sich homogenen Polyedern. Wir haben es also hier mit einer Reihe von Mischkrystallen zu tun. Aus allen Legierungen von 40.8—0 % Eisen krystallisiert beim Schmelzpunkt des Aluminiums praktisch reines Aluminium. Die Zeitdauer dieser Krystallisation verschwindet bei 41 % Eisen und dementsprechend wurden in der Legierung mit 40 % Eisen noch Spuren von freiem Aluminium gefunden, während die Legierung mit 42.5 % Eisen vollkommen homogen war. Es ist also wohl sehr möglich, daß das Endglied der Mischkrystallreihe von 40.8 bis zu etwa 48 % Eisen einer Verbindung von der Formel  $\text{FeAl}_3$ , welche 40.75 % Eisen fordert, entspricht. In welcher Weise bei *B* die Kurve des Beginnes der Krystallisation der zwischen *B* und *C* existierenden Reihe von Mischkrystallen aussetzt, mag hier nicht erörtert werden, da zur Ent-



scheidung, welcher der möglichen Fälle hier vorliegt, die experimentellen Unterlagen fehlen. Von 41—0 % Eisen nimmt in den Legierungen die Menge des hellen harten Strukturelementes  $\text{FeAl}_3$  beständig ab, und die Menge des Aluminiums, welche dieses Strukturelement umgibt, nimmt zu. Die Struktur dieser Legierungen wird durch Fig. 6 verdeutlicht.

### Nickel-Aluminium.

Über die Legierungen des Aluminiums mit Nickel findet man folgende Angaben.

O. BRUNCK<sup>1</sup> erhielt beim Zusammenschmelzen von einem Teil Nickel mit sechs Teilen Aluminium unter Kochsalz eine Legierung, welche nach der Behandlung mit 3 % iger Salzsäure einen aus hellen Nadeln bestehenden Rückstand gab, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{NiAl}_3$  entsprach. L. GUILLET<sup>2</sup> hat die Nickel-Aluminiumlegierungen mikroskopisch, aber nicht thermisch, untersucht. Er gibt an, daß zwischen 0—27 % Nickel die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verbindung  $\text{NiAl}_6$ , umgeben von sekundär ausgeschiedenem Aluminium bestehen, daß zwischen 27—50 % Nickel in den Legierungen sich zwei Schichten finden sollen, welche durch einen Hammerstoß leicht voneinander zu trennen sind. GUILLET nimmt hier die Existenz zweier im flüssigen Zustande ineinander unlöslichen Verbindungen, nämlich  $\text{NiAl}_6$  und  $\text{NiAl}_2$  an. Doch kann ich diese Angabe von GUILLET nicht bestätigen, denn nach gutem Umrühren der Schmelzen erhielt ich keine Schichten, nicht einmal eine ausgesprochene Saigerung war zu bemerken. Ferner nimmt GUILLET in den Legierungen mit mehr als 50 % Nickel, auf Grund mikroskopischer Befunde, die Existenz der Verbindungen  $\text{Ni}_2\text{Al}$  und  $\text{Ni}_3\text{Al}$  an. Auch diese Vermutung GUILLETS konnte ich nicht bestätigen.

Bei der Herstellung der Legierungen verfuhr ich im allgemeinen wie bei der der Eisen-Aluminiumlegierungen. Aber wegen der außerordentlich großen, schon von GUILLET bemerkten Wärmeentwicklung, welche immer bei dem Zusammenschmelzen der beiden Metalle zwischen den Konzentrationen 40—90 % Nickel bei etwa 1300° eintrat, wurden in diesem Gebiete Magnesiaschmelzröhren statt Porzellanröhren benutzt. Da bei 1300° die beiden Metalle

<sup>1</sup> O. BRUNCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] **34** (1901), 2733.

<sup>2</sup> L. GUILLET, *Génie civil* **41** (1902), 170 u. 394.

nicht selten explosionsartig aufeinander wirkten, und kleine Stücke von Nickel aus der Schmelze hinausgeschleudert wurden, so wurden die Legierungen von 40—90 % Nickel durch allmählichen Zusatz von Nickel zu geschmolzenem Aluminium bei 1350° hergestellt, darauf stets bis 1650° erhitzt und dann die Abkühlungskurven bestimmt. Da der Schmelzpunkt der Verbindung NiAl nur wenig unterhalb dem Schmelzpunkt des Platins liegt, und da über 1600° die Schmelzen das Schutzrohr des Thermoelementes stark angreifen, so hatte ich zahlreiche Fehlversuche zu verzeichnen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt, während in Fig. 3 das Zustandsdiagramm der Nickel-Aluminiumlegierungen wiedergegeben ist.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation setzt sich aus 5 Ästen *AB*, *BC*, *CE*, *EGH*, *HK* zusammen, und weist folgende charakteristische Punkte auf: einen eutektischen Punkt *B* bei 6 % Nickel, zwei Knicke *C* und *E* bei 27 resp. 42 % Nickel, ein Maximum *G* bei 68 % Nickel und einen Minimalpunkt *H* bei 87 % Nickel. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation sinkt vom Schmelzpunkte des reinen Nickels zum Punkte *H*, bei 1371° und 87.5 % Nickel und steigt dann wieder bis zum Maximum *G*, bei ungefähr 1640° und 68.4 % Nickel.

Aus den nickelreicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Nickel, sondern eine Reihe aluminiumhaltiger Mischkrystalle aus. Zwischen 100—87.15 % Nickel zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle, und dementsprechend konnte mikroskopisch konstatiert werden, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen.

Zwischen 81—87.5 % Nickel findet man bei 1370° auf den Abkühlungskurven Haltepunkte von sehr geringer Zeitdauer. Dementsprechend sind diese Legierungen nach gewöhnlicher Abkühlung nicht homogen, sondern bestehen aus zwei Krystallarten, aus einem hellen von Säuren schwerer angreifbaren Strukturelement und aus einem dunklen von Säuren leichter angreifbarem Strukturelement (Figg. 1 u. 2 Tafel XI). Die Mischungslücke bei 1370° scheint sich bei tieferen Temperaturen etwas zu ändern. Denn die Legierung mit 85 % Nickel, welche nach gewöhnlicher Abkühlung aus zwei Krystallarten bestand, wurde nach dem Erhitzen auf 1050° während 16 Stunden lang vollständig homogen (Fig. 3 Taf. XI). Erhitzt man dieselbe Legierung während einer Viertelstunde auf 1225°, so bleibt sie homogen, wurde aber beim Erhitzen auf 1350° während einer





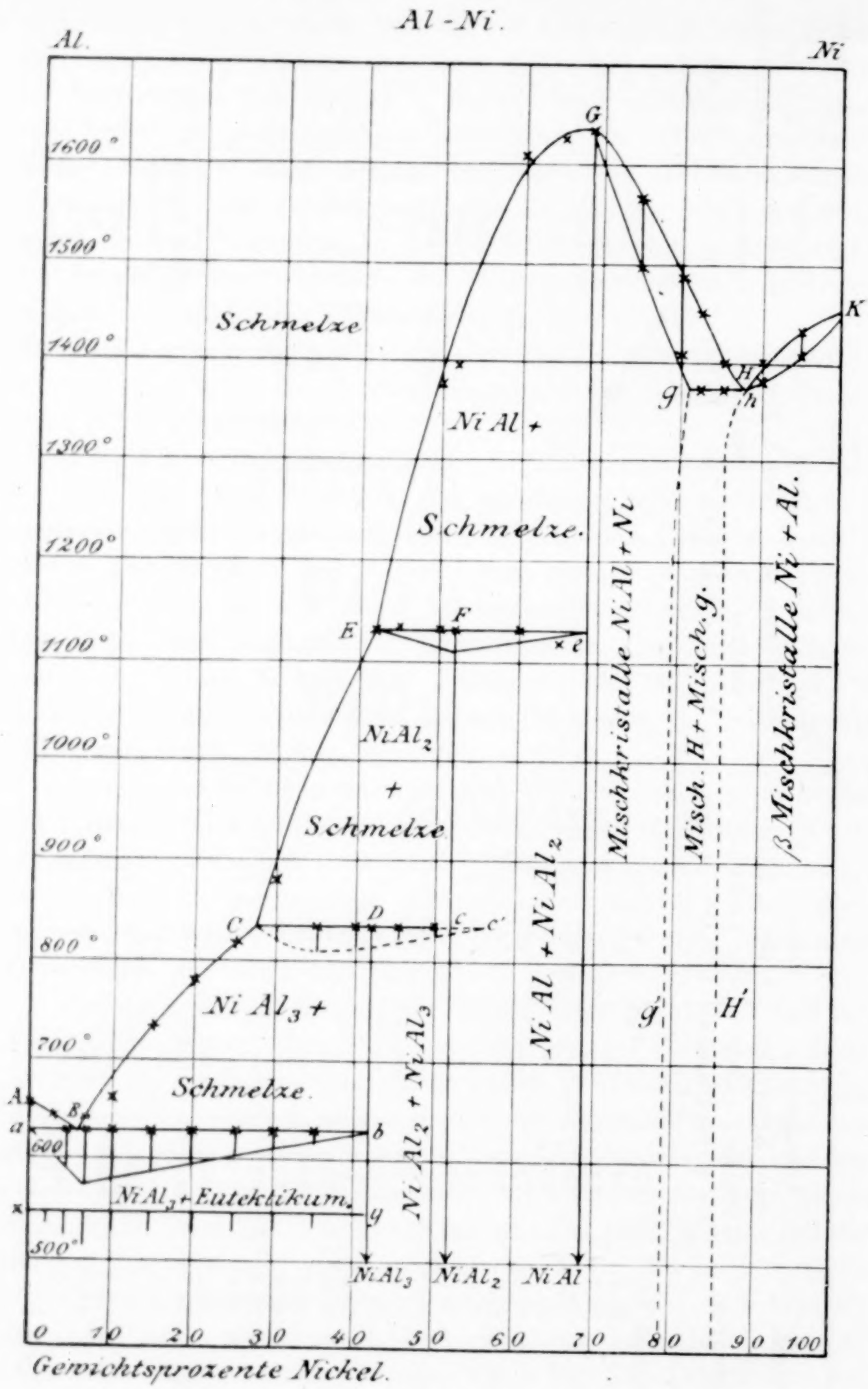


Fig. 3.

Viertelstunde wieder inhomogen und zeigte nach dieser Temperaturerhöhung die in Fig. 2 wiedergegebene Struktur. Der bei  $1370^{\circ}$  gesättigte Mischkristall  $H$  wird also bei genügend langsamer Abkühlung nickelreicher, wodurch die Legierungen von  $87.5-85\%$  Nickel bei tieferen Temperaturen homogen werden. Hierauf deutet die Form der Kurve  $HH'$  hin.

Andererseits scheint sich auch die Konzentration des bei  $1370^{\circ}$  gesättigten Mischkristalles  $g$  bei tieferen Temperaturen zu ändern, und zwar nimmt hier der Nickelgehalt mit sinkender Temperatur ab. Denn die unter gewöhnlichen Bedingungen abgekühlte Legierung mit  $81.25\%$  Nickel, wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht aus zwei Strukturelementen. Erhitzt man diese Legierung auf  $1375^{\circ}$  während einer Viertelstunde, schreckt sie dann ab, so wird sie homogen, während das Erhitzen auf  $1350$  und  $1250^{\circ}$  diesen Effekt nicht hervorruft. Hieraus folgt, daß die Konzentration des bei  $1370^{\circ}$  gesättigten Mischkristalles  $g$  mit abnehmender Temperatur sich zu kleineren Nickelwerten verschiebt. Die Legierung mit  $79\%$  Nickel ist fast vollständig homogen, so daß ich dieselbe zu der nun folgenden Reihe von Mischkristallen rechne. Diese Reihe von Mischkristallen erstreckt sich von  $68.4-80\%$  Nickel, und auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit  $75$  und  $80\%$  Nickel fand ich deutlich ausgeprägte Kristallisationsintervalle. Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen mit  $77.5$ ,  $75.70$ ,  $68.4\%$  Nickel ergab, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestanden. Die Verbindung  $NiAl$  bildet also durch Aufnahme von Nickel eine Reihe von Mischkristallen, die von  $68-81\%$  Nickel reicht. Bei tieferen Temperaturen spalten die Mischkristalle von  $81-79\%$  Nickel etwas Nickel ab und werden dadurch inhomogen.

Das magnetische Verhalten der beiden Reihen von Mischkristallen  $Kh$  und  $Gg$  ist folgendes. Die sich dem Nickel anschließende Reihe von Mischkristallen ist magnetisierbar, wenn auch ihre magnetische Permeabilität von  $100-85\%$  Nickel außerordentlich stark abnimmt, dagegen sind die Legierungen, welche aus Mischkristallen der Verbindung  $NiAl$  mit Nickel bestehen, nicht magnetisierbar. Die Legierungen von  $80-85\%$  Nickel, welche Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle  $g$  und  $h$  darstellen, müßten eine Magnetisierbarkeit zeigen, die mit dem Gehalt am nickelreicheren gesättigten Mischkristall  $h$  zunimmt. Da aber die Magnetisierbarkeit dieses Mischkristalles eine sehr geringe ist, so könnte diese Folgerung nur durch eine quantitative Untersuchung

der magnetischen Permeabilität der betreffenden Krystallkonglomerate entschieden werden. Auch müßte die Temperatur der magnetischen Umwandlungen in diesen Legierungen unabhängig von ihrer gesamten Konzentration sein. Die Temperaturen, bei denen die magnetische Permeabilität der nickelreicheren Legierungen beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden wie bei den Eisen-Aluminiumlegierungen bestimmt. Wie aus dem

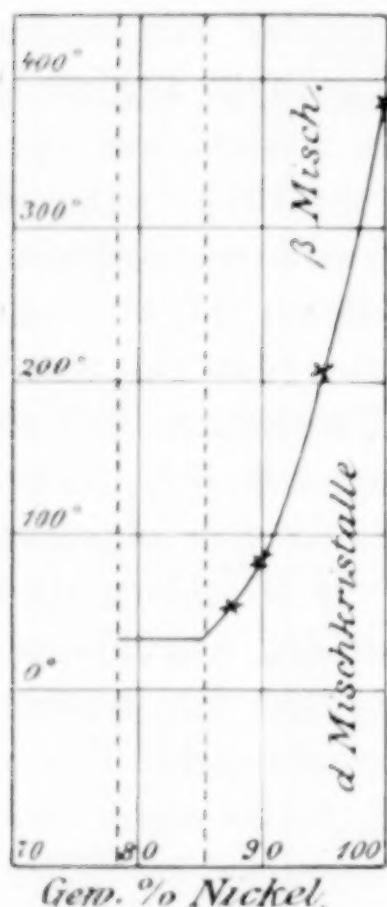


Fig. 3a.

kleinen Diagramm, Fig. 3(a), ersichtlich, fallen die Temperaturen, bei denen diese magnetische Umwandlung stattfindet, mit wachsendem Aluminium bis 85% Nickel sehr schnell. Der Umstand, daß ich den Umwandlungspunkt für das Nickel selbst bei 390° fand, statt bei 330° wie TAMMANN und GUERTLER,<sup>1</sup> wird wohl durch den Kobaltgehalt meines Nickels, welcher 1.9% Kobalt betrug, bedingt. Nach TAMMANN und GUERTLER wird der Umwandlungspunkt des Nickels durch 2% Kobalt um etwa 20° erhöht. Die Gründe für die Existenz der Verbindung NiAl sind folgende. Auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation liegt wahrscheinlich das Maximum bei einer Konzentration, welche der Formel NiAl entspricht, doch konnte diese Vermutung nicht direkt erwiesen werden, da der Schmelzpunkt dieser Verbindung von der des Platins nicht

viel unterschieden ist. So war die Feststellung des Verlaufes der Schmelzkurve bei ihrem Maximum bei einem Platin-Rhodium-Thermoelemente kaum auszuführen. Doch weisen die wenigen mir gelungenen Bestimmungen der Temperatur des Beginnes der Krystallisation dieser Legierungen auf die Existenz eines in dieser Gegend liegenden Maximums hin. Die beiden Tatsachen, aus denen die Existenz der Verbindung NiAl mit Sicherheit folgt, sind folgende. Erstens verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation (*Ee*) bei 1130° bei 68% Nickel und zweitens fand sich in der Legierung mit 67.5% Nickel eine geringe Menge einer neuen Krystallart, deren Menge mit abnehmendem Nickelgehalt schnell zunimmt, während die Legierung mit 68.4% Nickel, deren Zusammensetzung der Verbindung NiAl entspricht, vollständig homogen war.

<sup>1</sup> G. TAMMANN und W. GUERTLER, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 353.



Bei  $1130^{\circ}$  bildet sich durch Reaktion der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *E* auf die Krystalle  $\text{NiAl}$  die Verbindung  $\text{NiAl}_2$ . Da aber die Krystalle der Verbindung  $\text{NiAl}$  von der neu gebildeten Krystallart  $\text{NiAl}_2$  umhüllt werden, so reicht die Zeitdauer der folgenden Reaktion bei  $835^{\circ}$  über die Konzentration der Verbindung  $\text{NiAl}_2$  hinaus. (*cc'*, Fig. 3). Doch konnte durch Exponieren der Legierungen mit 45, 50 und 52% Nickel festgestellt werden, daß nach dem Exponieren nur die Legierung mit 52% Nickel vollständig homogen wurde.

Auf dem Kurvenaste *EC* scheidet sich die Verbindung  $\text{NiAl}_2$  primär aus, und diese Krystalle reagieren bei  $835^{\circ}$  mit der Schmelze *C* unter Bildung der nächst folgenden Verbindung  $\text{NiAl}_3$ . Da bei dieser Reaktion Unterkühlungen von  $10\text{--}16^{\circ}$  regelmäfsig auftreten, so kann auf Grundlage der Zeitdauer der Reaktion bei  $835^{\circ}$  die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht bestimmt werden. Doch verschwindet die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei  $630^{\circ}$  bei denjenigen Schmelzen, aus denen sich primär die Verbindung  $\text{NiAl}_2$  ausgeschieden hat, bei 42% Nickel, und ferner bei 42% Nickel auch die Zeitdauer der Reaktion bei  $550^{\circ}$ . Der Formel  $\text{NiAl}_3$  entspricht 41.9% Nickel. Es geht also aus jeder Bestimmung hervor, daß die Formel der fraglichen Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach  $\text{NiAl}_3$  ist. Außerdem konnte ich bei Exponieren der Legierung mit 41.9% Nickel auf  $800^{\circ}$  nachweisen, daß nach 8 Stunden Erhitzung die Legierung mit 41.9% Nickel vollständig homogen wird. Die Verbindung  $\text{NiAl}_3$  krystallisiert primär in langen Krystallnadeln (Fig. 4 Taf. XI). Bei 6% Nickel wird die Kurve des Beginnes der Krystallisation von  $\text{NiAl}_3$  von der Kurve des Beginnes der Krystallisation des Aluminiums bei  $630^{\circ}$  geschnitten. Dementsprechend wurden in der Legierung mit 7.5% Nickel noch ein wenig der sehr charakteristischen primär gebildeten Verbindung  $\text{NiAl}_3$  gefunden, während in der Legierung mit 5% Nickel schon deutlich primär ausgeschiedenes Aluminium nachgewiesen werden konnte.

Beim Abkühlen der Legierungen zwischen 41.9—0% Nickel wurde schliesslich ein sehr geringer Wärmeeffekt bei  $550^{\circ}$  bemerkt, dessen Zeitdauer sehr klein war. Diese Zeiten sind im Diagramm Fig. 3 auf der Linie *xy* in sehr vergröfsertem Mafsstabe aufgetragen. Diese Zeitdauern scheinen zuerst von 0—7% Nickel zu wachsen, dann bei einem etwas kleineren Werte fast konstant zu bleiben und schliesslich bei 41.9% Nickel zu verschwinden. Legie-

rungen mit 5, 15, 30% Nickel wurden sowohl auf 500° während 30 Stunden erhitzt, als von einer Temperatur von 600° abgeschreckt, ohne jedoch irgend eine augenscheinliche Änderung ihrer Struktur zu erleiden. Nach der Abhängigkeit der Wärmeeffekte bei 550° von der Konzentration mußte man vermuten, daß Aluminium mit der Verbindung  $\text{NiAl}_3$  bei 550° zu einer neuen Verbindung zusammentritt, doch konnte, wie erwähnt, mikroskopisch die Existenz dieser Verbindung nicht nachgewiesen werden.

### Kobalt-Aluminium.

Beim Zusammenschmelzen von Kobalt und Aluminium in dem Verhältnisse 1:6 erhielt BRUNCK<sup>1</sup> eine Legierung von lamellarer Struktur, welche nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure federartige Krystalle hinterließ. Die Zusammensetzung dieser Krystalle wurde analytisch bestimmt und der Formel  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  entsprechend gefunden. Es sei bemerkt, daß die unter ähnlichen Bedingungen hergestellte Nickellegierung einer Zusammensetzung, die der einfacheren Formel  $\text{NiAl}_3$  entsprach, hatte. L. GUILLET<sup>2</sup> veröffentlichte eine Kurve des Beginnes der Krystallisation der Kobalt-Aluminiumlegierungen für die Konzentrationen 0—90% Kobalt. Von 0—90% Kobalt hatte er die Legierungen in einem Gasofen hergestellt, und von 50—90% Kobalt die beiden Metalle in einem Tiegel, welcher mit Thermit erhitzt wurde, zusammengeschmolzen. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation der Kobalt-Aluminiumlegierungen zeigt nach GUILLET zwei Maxima bei 27 resp. 53% Kobalt und zwei eutektische Punkte bei 30 resp. 74% Kobalt. Die zwei Maxima sollen den Verbindungen  $\text{CoAl}_6$  und  $\text{CoAl}_2$  entsprechen. Ferner bemerkte er einen Wärmeeffekt bei 655° zwischen 0—27% Kobalt. GUILLET lenkte die Aufmerksamkeit auf die sehr erhebliche Wärmeentwicklung, welche bei 1400° beim Eintragen von Kobaltstücken in flüssiges Aluminium eintritt.

Bei der Untersuchung der Kobalt-Aluminiumlegierungen war die Versuchsanordnung im allgemeinen genau dieselbe wie bei der Untersuchung der Nickel-Aluminiumlegierungen. Wegen der oben erwähnten großen Wärmeentwicklung, welche immer beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle zwischen den Konzentrationen 45 bis

<sup>1</sup> O. BRUNCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2733.

<sup>2</sup> L. GUILLET, *Génie civil* **1902** und *Etude theorique des Alliages metalliques*, p. 31.



92% Kobalt bei etwa 1400° eintrat, wurden auch hier statt Porzellan-, Magnesia-Schmelzröhren benutzt.

Die Wärmeentwicklung war beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Kobalt erheblich geringer als beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Nickel, wodurch die Herstellung dieser Legierungen wesentlich erleichtert war. Um homogene Schmelzen zu erhalten, wurden bei allen Versuchen die beiden Metalle zusammen bis über den Schmelzpunkt des Kobalts erhitzt.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in der Tabelle 4 und im Diagramm Fig. 4 zusammengefaßt.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation besteht aus vier Ästen *AB*, *BC*, *CDE* und *EF* und hat zwei Knicke bei 20 resp. 38% Kobalt, ein Maximum *D* bei 68.5% Kobalt und wahrscheinlich einen Minimalpunkt *E* bei 90.5% Kobalt.

Die von mir bestimmte Kurve des Beginnes der Krystallisation hat mit der von GUILLET angegebenen in keiner Beziehung irgend eine Ähnlichkeit. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß GUILLET wahrscheinlich nur Stücke der Abkühlungskurven verfolgt hat.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, sinkt zuerst die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Punkte *F*, d. h. vom Schmelzpunkte des reinen Kobalts zum Punkte *E* bei 1375° und 90.5% Kobalt und steigt dann wieder bis zum Maximum *D* bei 1628° und 68.5% Kobalt. Aus den kobaltreicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Kobalt, sondern eine Reihe von aluminiumhaltigen Mischkrystallen aus. Zwischen 100–90.5% Kobalt zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Krystallisationsintervalle und dementsprechend konnte auch mikroskopisch konstatiert werden, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Nur in der Legierung mit 91% Kobalt (Fig. 1 Taf. XIII) waren zwei Strukturelemente vorhanden, doch wurde diese Legierung nach dem Erhitzen auf 1250° während einer Stunde homogen.

Zwischen 90.5–68.5% Kobalt zeigen alle Abkühlungskurven Krystallisationsintervalle; dementsprechend sollte jede Legierung zwischen diesen Konzentrationen eine vollkommen homogene Struktur, bestehend aus unter sich homogenen Polyedern, haben. Die mikroskopische Untersuchung zeigte aber, daß nur zwischen 80 bis 68.5% Kobalt die Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Während ich auf den Abkühlungskurven der Legierungen zwischen 80–90% Kobalt recht gut ausgeprägte Krystalli-



Tabelle 4.

Gewichts-% Co Al (abgewogen)	Ausscheidung einer Krystallart Beginn Ende der Krystallisation	Temp. des 1. Halte- punktes in ° C	Zeit Halte- punktes in Sek.	Temp. des 2. Halte- punktes in ° C	Zeit Halte- punktes in Sek.	Temp. des 3. Halte- punktes in ° C	Zeit Halte- punktes in Sek.	Umwandlungs- temperaturen in ° C
Reines Al	654							
2	711	641	155	—	—	—	—	557
3.5	735	644	130	—	—	—	—	552
5	784	642	120	—	—	—	—	554
10	869	644	110	—	—	—	—	550
15	922	644	80	—	—	—	—	550
20	941	643	60	—	—	—	—	550
23	975	641	45	931	20	—	—	546
26.6	1018	635	35	949	20	—	—	—
33.4	1083	—	—	949	20	—	—	547
35	1118	—	—	945	15	—	—	544
40	1169	—	—	909	10	—	—	544
45	?	—	—	903	5	1145	25	—
46.5	?	—	—	—	—	1175	50	—
50	1416	—	—	—	—	1167	55	—
52	1445	—	—	—	—	1173	45	1123
55	1514	—	—	—	—	1153	40	1100
60	1600	—	—	—	—	1172	35	1116
65	1610	—	—	—	—	1156	25	1095
68.5	1628	—	—	—	—	1160	—	—
75	1605	1565	—	—	—	—	—	—
80	1544	1464	—	—	—	—	—	—
82.5	1491	1420	—	—	—	—	—	—
85	1440	1380	—	—	—	—	—	790
87.5	1386	1375	—	—	—	—	—	760
89	1382	1375	—	—	—	—	—	785
90	1375	—	—	—	—	—	—	830
91	1400	1380	—	—	—	—	—	840
92.5	1425	1390	—	—	—	—	—	1060
95	1430	1395	—	—	—	—	—	—
Reines Co	1491	—	—	—	—	—	—	1130



und zwar ist das primäre hellere Strukturelement (Fig. 2 u. 3 Taf. XIII), welches von Eisenchlorid weniger angegriffen wird, als ein Mischkrystall der Verbindung  $\text{CoAl}$  aufzufassen, da diese Verbindung Eisenchlorid gegenüber widerstandsfähiger ist als die Mischkrystalle der Reihe  $EF$ . Es lag natürlich die Vermutung nahe, daß die Inhomogenität dieser Legierungen durch zu große Geschwindigkeit des Krystallisationsvorganges, welcher von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, bedingt wird. Infolgedessen wurden Homogenisierungsversuche angestellt, wobei sich ergab, daß die Legierungen mit 90, 89, 87.5, 85 und 82.5 % Kobalt nach dem Exponieren auf  $1250-1270^\circ$  auch während 3 Stunden nicht nur nicht homogen wurden, sondern ihre Struktur unverändert beibehielten. Dagegen wurde die Legierung mit 80 % Kobalt in 3 Stunden bei  $1275^\circ$  homogen, und bei den Legierungen mit 75 und 68.5 % Kobalt war eine Homogenisierung nicht mehr nötig. Es wäre wohl möglich, daß bei längerer Erhitzung die Legierungen zwischen 80 und 90 % Kobalt auch homogen werden, doch habe ich das nicht erwiesen und lasse infolgedessen die Entscheidung zwischen den beiden folgenden Eventualitäten, die auch im Diagramm angedeutet sind, offen. Entweder haben wir es hier mit einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen, deren Kurven des Beginnes der Krystallisation bei  $E$  ein Maximum besitzt, oder mit einer Mischungslücke zwischen  $d$  und  $E$ , zu tun.

Das magnetische Verhalten der Legierungen zwischen 100 bis 68.5 % Kobalt ist folgendes. Die kobaltreicheren Legierungen von 100—68.5 % Kobalt wirken auf eine empfindliche Magnetnadel ein. Doch nimmt die Magnetisierbarkeit der Legierungen mit abnehmendem Kobaltgehalt schnell ab, so daß die Legierung mit 68.5 % Kobalt, entsprechend der Verbindung  $\text{CoAl}$ , nur außerordentlich schwach magnetisierbar ist. Jedenfalls wirkten die Legierungen mit weniger als 68.5 % Kobalt auf die empfindliche Magnetnadel nicht mehr merklich ein. Die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit waren nicht sehr scharf zu bestimmen, da die Magnetisierbarkeit allmählich verschwand. Infolgedessen ist eine Fehlergrenze von  $\pm 20^\circ$  bei dieser Bestimmung nicht ausgeschlossen. Die Temperatur des Verlustes des Magnetismus wird durch Zusatz von Aluminium zu Kobalt recht stark auf der Kurve  $fg$  erniedrigt. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt bei den Legierungen zwischen 80—90 % Kobalt entsprechend dem Umstande, daß dieselben aus einem kobaltreicheren und einem kobaltärmeren Strukturelement



bestehen, bei der Umwandlungstemperatur des kobaltreicheren Strukturelementes ein. Die Legierungen von 82.5—68.5 % Kobalt waren so schwach magnetisierbar, daß ich die Temperatur des Verlustes ihrer Magnetisierbarkeit nicht bestimmen konnte.

Zwischen 67 und 70 % Kobalt liegt auf der Kurve des Beginnes der Krystallisation ein Maximum. Die Zusammensetzung der hier sich ausscheidenden Verbindung  $\text{CoAl}$  ergibt sich aus folgenden Tatsachen. Erstens verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei  $1165^{\circ}$  ( $Cc$ ) bei 68 % Kobalt und zweitens fanden sich in der Legierung mit 65 % Kobalt erhebliche Mengen einer neuen Krystallart, deren Menge mit abnehmendem Kobaltgehalt schnell zunimmt, während die Legierung mit 68.5 % Kobalt, deren Zusammensetzung der Verbindung  $\text{CoAl}$  entsprach, bei  $1628^{\circ}$  vollständig krystallisierte und aus unter sich homogenen Polyedern bestand.

Bei  $1165^{\circ}$  bildet sich durch Reaktion der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes  $C$  auf die Krystalle der Verbindung  $\text{CoAl}$  die Verbindung  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ . Die Bildung der Verbindung  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  trat ohne Unterkühlung ein, und die Zeitdauer der Krystallisation bei  $1165^{\circ}$  hat ein scharfes Maximum bei 46.5 % Kobalt. Ferner verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation bei  $940^{\circ}$  zwischen 46—47 % Kobalt. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen der Zusammensetzung der Verbindung ist 46.5 % und der Formel  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  entspricht 46.54 % Kobalt.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 60, 55, 52 und 50 % Kobalt wurden bei ungefähr  $1110^{\circ}$  sehr kleine Knicke gefunden. Da die Zeitdauer dieser Umwandlung mit abnehmendem Kobaltgehalt bis zu 50 % Kobalt zuzunehmen scheint, so konnte der betreffende Wärmeeffekt durch eine polymorphe Umwandlung der Verbindung  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  bedingt sein. Merkwürdigerweise war aber bei der Legierung mit 46.5 % Kobalt, welche die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  besitzt, kein Wärmeeffekt bei  $1110^{\circ}$  wahrzunehmen. Da die Struktur der Legierungen keine Hinweise auf eine bei  $1110^{\circ}$  vor sich gehende chemische Reaktion ergab, so scheint es sich hier um eine polymorphe Umwandlung zu handeln, welche merkwürdigerweise in den Konglomeraten, welche keine Krystalle von  $\text{CoAl}$  enthalten, ausbleibt.

Auf dem Kurvenaste  $CB$  scheidet sich die Verbindung  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  primär aus, und diese Krystalle reagieren bei  $940^{\circ}$  mit der Schmelze  $B$  unter Bildung der dritten Verbindung  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ . Die Formel dieser Verbindung wurde schon früher, wie erwähnt, von BRUNCK be-

hauptet und wird durch diese Untersuchung bestätigt. Da bei der Reaktion bei  $940^{\circ}$  Unterkühlungen von  $4-8^{\circ}$  regelmässig auftreten, so kann auf Grundlage der entsprechenden Zeitdauer die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht bestimmt werden. Aber die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei  $644^{\circ}$  wird zwischen 32.5 bis 34% Kobalt Null, und zwar ergibt sich dieses Resultat sowohl aus Extrapolation der Zeitdauern bei  $644^{\circ}$  nach primärer Ausscheidung der Verbindung  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$ , als auch aus der Struktur. Die mikroskopische Untersuchung lehrte nämlich, dass die Legierung mit 33.4% Kobalt nach der Erhitzung auf  $800^{\circ}$  während 6 Stunden fast homogen wurde. Schliesslich scheint bei ungefähr 33% Kobalt die Zeitdauer des Wärmeeffektes bei  $550^{\circ}$  ein Maximum zu haben. Wenn dieser Wärmeeffekt einer polymorphen Umwandlung  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  entspricht, so würde auch dieser Befund die Formel  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  bestätigen.

Auf dem Kurvenaste *BA* beginnt die Krystallisation mit Ausscheidung der Verbindung  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  und schliesst mit der Krystallisation von praktisch reinem Aluminium. Von 33.4—0% Kobalt nimmt in den Legierungen die Menge des hellen harten Strukturelementes  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  beständig ab, und die Menge des Aluminiums, welches dieses Strukturelement umgibt, nimmt zu. Die Struktur der Legierungen zwischen 33.4—0% Kobalt wird durch Fig. 4 verdeutlicht. Gerade wie bei den Nickel-Aluminiumlegierungen findet man auch bei den Kobalt-Aluminiumlegierungen einen kleinen Wärmeeffekt bei  $550^{\circ}$ . Die Zeitdauer dieses Wärmeeffektes, welcher in den Legierungen von 0—46.5% Kobalt auftritt, ist sehr klein und beträgt im Maximum 15 Sekunden bei 8 g Legierung, die Bestimmung dieser Zeitdauer ist infolgedessen recht unsicher. Sie scheint von 2 bis zu etwa 20% Kobalt abzunehmen, darauf bis zu 33% Kobalt zuzunehmen und dann wieder von 33—46.5% Kobalt abzunehmen. Es wäre möglich, dass wir es hier nicht mit einem, sondern mit zwei durch verschiedene Ursachen bedingten Wärmeeffekten zu tun hätten, und dass zufälligerweise diese beiden Wärmeeffekte bei derselben Temperatur auftreten. Der Wärmeeffekt in den aluminiumreichen Legierungen würde dann hauptsächlich durch eine chemische Reaktion, bei der sich aus Aluminium und  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  eine karbolärmere Verbindung bildet, und der Wärmeeffekt in den Legierungen, welche mehr von der Verbindung  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  enthalten, würde durch eine polymorphe Umwandlung der Verbindung  $\text{Co}_3\text{Al}_{15}$  bedingt sein. Dass es sich hier um eine Umwandlung des Aluminiums selbst nicht



handelt, davon überzeugte ich mich durch folgende Versuche. Zwei Abkühlungskurven wurden mit je 70 g Aluminium aufgenommen, auf diesen Abkühlungskurven waren keine Wärmeeffekte bei 550° zu finden. Jedenfalls ist durch eine durch die Wärmeentwicklung bei 550° hervorgerufene Änderung in der Struktur der Legierungen nicht zu bemerken. Die Struktur dieser Legierungen ist sowohl bei langsamer Abkühlung, nachdem bei 550° die Wärmetönung aufgetreten ist, eine normale als auch nach dem Abschrecken der Legierungen mit 3 1/2, 5, 15, 20, 26, und 33.4 % Kobalt von 600° an. Ein Unterschied in der Struktur dieser langsam gekühlten oder abgeschreckten Legierungen konnte nicht gefunden werden.

### Blei-Aluminium.

HEYCOCK und NEVILLE<sup>1</sup> stellten in ihrer Arbeit über die atomare Schmelzpunktserniedrigung von Wismut, Cadmium und Blei fest, daß der Schmelzpunkt des Bleis durch Zusatz von Aluminium nicht merklich erniedrigt wird.

C. A. WRIGHT<sup>2</sup> gab an, daß beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Blei zwei Schichten gebildet werden. Er bestimmte analytisch die Zusammensetzung der beiden Schichten und fand, daß die obere aluminiumreiche Schicht 1.91 % Blei, und daß die untere bleireiche Schicht 0.07 % Aluminium enthielt. Neuerdings schmolz H. PÉCHEUX<sup>3</sup> Aluminium und Blei in verschiedenen Verhältnissen zusammen und gab an, daß in den Legierungen mit mehr als 10 % Blei drei Zonen zu unterscheiden sind: am Boden findet sich eine an Bleikrystallen reiche Zone, in der Mitte eine solche mit 3–10 % Blei und zu oberst soll sich eine an Aluminiumkrystallen reiche Zone finden. Sodann behauptet er, durchaus homogene Legierungen mit 2, 5 und 7 % Blei erhalten zu haben und gibt an, daß die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation dieser drei Legierungen wahrscheinlich ein wenig tiefer liegt als die des Aluminiums.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagramms der Blei-Aluminiumlegierungen wurde im allgemeinen ebenso verfahren wie bei den Kupfer-Aluminiumlegierungen. Das Aluminium wurde mit reinem Blei (KAHLBAUM) zu je 5 ccm in Jenenser Glasröhren in einer

<sup>1</sup> C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

<sup>2</sup> C. A. WRIGHT, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **11** (1892), 492 u. **13** (1894), 1014.

<sup>3</sup> H. PÉCHEUX, *Compt. rend.* [2] **138** (1904), 1042.



Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Die Legierungen mit geringem Bleigehalt wurden in der Weise hergestellt, daß zuerst das Aluminium geschmolzen und sein Schmelzpunkt bestimmt wurde, dann wurde Blei zugesetzt, gut umgerührt, und der Beginn der Krystallisation von neuem bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle 5 und im Zustandsdiagramm Fig. 5 zusammengestellt. Alle Abkühlungskurven dieser Legierungen

Tabelle 5.

Gewichts- % Blei	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.
100	—	—	327	135
99.5	646	5	326	120
98	646	16	327	125
80	653	80	327	95
60	654	120	327	70
40	653	170	326	40
20	654	220	325	20
10	653	250	326	12
5	653	260	326	10
3	654	275	327	7
2	653	270	323	10
1	654	270	325	5
0	654	275	—	—

zeigen das Vorhandensein zweier Haltepunkte. Da bei der Abkühlung der flüssigen Blei-Aluminiummischungen immer je zwei Haltepunkte, von denen der eine beim Schmelzpunkt des Aluminiums, und der andere beim Schmelzpunkt des Bleis liegt, und da ferner die Zeitdauer der Krystallisation bei den Haltepunkten von reinem Blei an regelmäfsig abnimmt, so lösen sich gegenseitig flüssiges Blei und flüssiges Aluminium in nicht merklicher Weise. Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle Aa und Bb bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Aluminiums ist im Diagramm (Fig. 5) nur angedeutet. Über ihre Lage ist aber nichts bekannt.

In den Legierungen mit 1, 2, 3 und 5 % Blei sah man auf den Schliffflächen primär ausgeschiedene Aluminiumkrystalle, umgeben von sekundär gebildetem Blei. In diesen Legierungen war die Bildung zweier Schichten vor dem Beginn der Krystallisation nicht eingetreten. Die Krystallisation hat hier in einer Emulsion von Blei in

Aluminium begonnen. Die Bildung von zwei Schichten von Blei und Aluminium vor dem Beginn der Krystallisation war aber in allen Legierungen von 5—99.5 % eingetreten, da die erkalteten Reguli durchweg zwei Schichten von fast reinem Blei und von

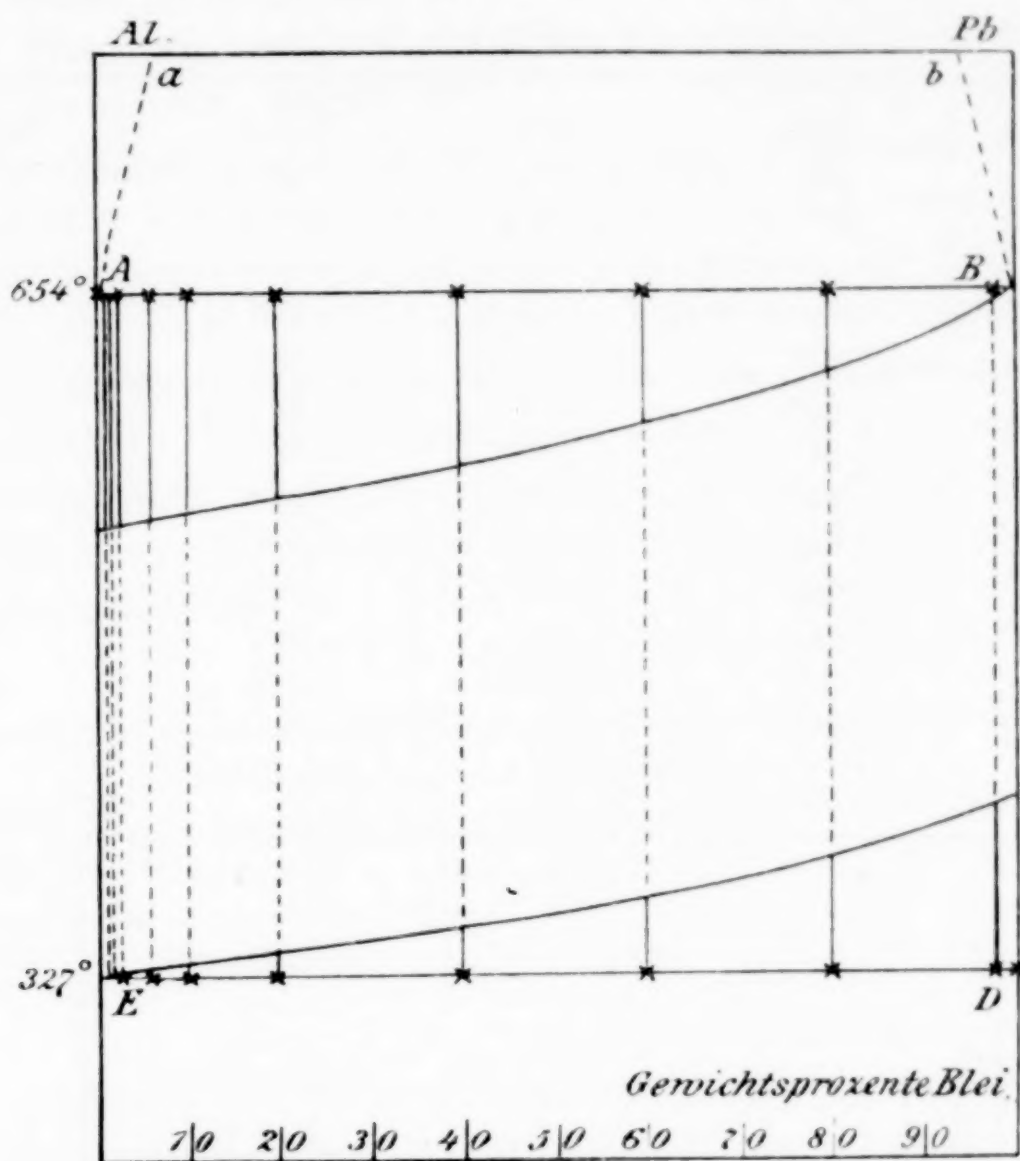


Fig. 5.

Aluminium mit einem geringen mikroskopisch wahrzunehmenden Bleigehalt zeigten. Auf dem bleireicheren Regulus mit 99.5 % Blei bestand die obere Schicht aus einem Tropfen Aluminium.

#### Cadmium-Legierungen.

C. A. WRIGHT<sup>1</sup> bestimmte die gegenseitige Löslichkeit von Cadmium und Aluminium im flüssigen Zustande bei der Temperatur des Aluminiumschmelzpunktes und gab an, dafs das Cadmium bis zu 0.22 % Aluminium und dafs das Aluminium bis zu 3.39 % Cadmium auflöst.

<sup>1</sup> l. c.

Die Legierungen wurden in der Weise hergestellt, wie schon bei Blei-Aluminium beschrieben worden ist. In Tabelle 6 und in Diagramm Fig. 6 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Angaben zusammengestellt.

Tabelle 6.

Gewichts- % Cadmium	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit in Sek.
Reines Cd	—	—	322	135
99	640	—	322	130
75	648	55	321	95
50	647	110	321	65
25	650	155	322	35
15	652	165	315	25
10	654	170	320	17
5	653	170	315	12
3	654	172	312	10
Reines Al	654	175	—	—

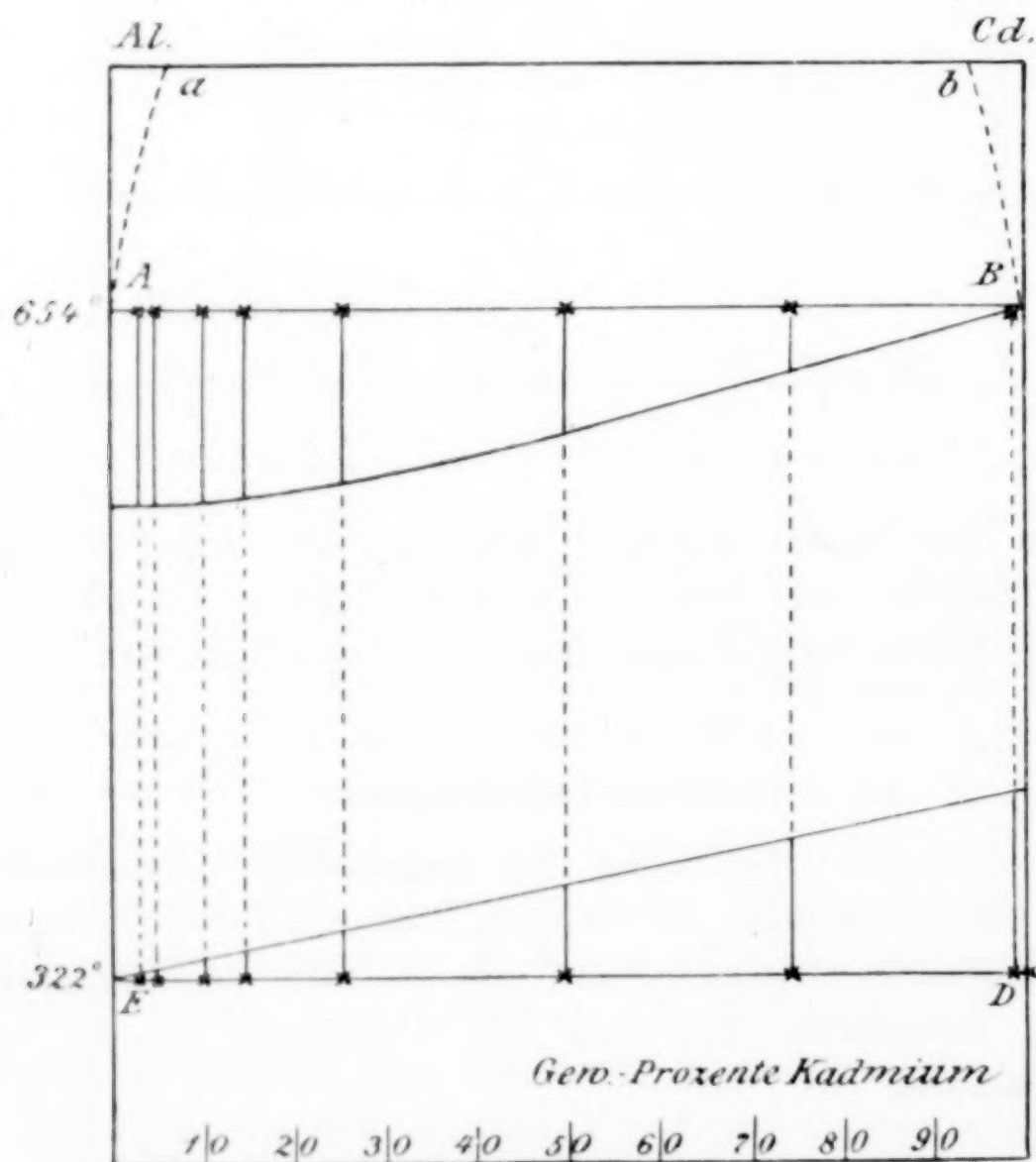


Fig. 6.



Schmilzt man Cadmium und Aluminium zusammen und läßt die gut durchgerührte Mischung abkühlen, so findet während der Abkühlung bei den mittleren Konzentrationen zweimal ein Halten der Temperatur statt. Diese Punkte liegen bei 654 und 322°, d. h. beim Schmelzpunkt des Aluminiums, resp. des Cadmiums. Auch hier war, wie bei den Blei-Aluminiumlegierungen in allen aluminiumreichen Reguli bis 5% Cadmium eine cadmiumreiche Schicht zwischen den primär gebildeten Aluminiumkrystallen zu finden. Von 10% Cadmium an war auch die cadmiumreiche Schicht deutlich abgesondert von der aluminiumreichen. Da die Verhältnisse im übrigen denen bei Blei-Aluminium ganz analog liegen, so ist das Verhalten von Cadmium zu Aluminium dem des Bleis zu Aluminium ganz ähnlich. Auch Cadmium und Aluminium sind beim Schmelzpunkt des Aluminiums nicht merklich ineinander löslich.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7.

Metall-paar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in krystallisiertem Zustande	Verbindungen	Schmelzpunkt der Verbindung in ° C
Al-Cu	Vollständige	Mischkrystalle von 0—4 % Cu	CuAl <sub>2</sub>	590
		71—88.5 % Cu	CuAl	625
		91.5—100 % Cu	Cu <sub>3</sub> Al	1050
Al-Fe	Vollständige	Mischkrystalle von 40—48 % Fe	FeAl <sub>3</sub>	1145
		66—100 % Fe		
Al-Ni	Vollständige	Mischkrystalle von 68.4—81 % Ni	NiAl <sub>3</sub>	835
		87.5—100 % Ni	NiAl <sub>2</sub>	1130
			NiAl	1640
Al-Co	Vollständige	Mischkrystalle von 68.5—80 % Co	Co <sub>3</sub> Al <sub>13</sub>	940
		90.5—100 % Co	Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	1165
			CoAl	1628
Al-Pb	Mischungslücke v. 0—100 % Pb	—	—	—
Al-Cd	Mischungslücke v. 0—100 % Cd	—	—	—

Wir wollen uns zuerst mit den Legierungen des Aluminiums mit den Metallen der Eisengruppe beschäftigen. Das Verhalten des

Aluminiums zu Kobalt und Nickel ist sehr ähnlich, sein Verhalten zu Eisen weicht in manchen Beziehungen vom Verhalten zu Kobalt und Nickel erheblich ab. Das Aluminium bildet mit den drei Metallen Eisen, Kobalt und Nickel in den eisen- kobalt- und nickel-reicheren Legierungen magnetisierbare Mischkrystalle. Sieht man davon ab, daß zwischen 40—66 % Eisen bei den Eisen-Aluminiumlegierungen die Verhältnisse nicht aufgeklärt sind, so ist die Existenz nur einer Eisen-Aluminiumverbindung  $\text{FeAl}_3$  festgestellt. Dagegen bilden Kobalt und Nickel mit Aluminium je drei Verbindungen, von denen nur die Nickelverbindung  $\text{NiAl}_3$  der Eisenverbindung  $\text{FeAl}_3$  entspricht. Vergleicht man aber die Zustandsdiagramme der Kobalt-Aluminium- und Nickel-Aluminiumlegierungen, so sieht man, wie sehr nahe Kobalt und Nickel betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit mit Aluminium verwandt sind. Der Verlauf der beiden Kurven des Beginnes der Krystallisation ist in fast allen Hauptpunkten fast derselbe und die Anzahl der Verbindungen ist in beiden Fällen gleich, nämlich drei. Die Verbindungen  $\text{NiAl}$  und  $\text{CoAl}$  sind nicht nur ihren Formeln nach identisch, sondern beide Verbindungen schmelzen zu einer homogenen Flüssigkeit bei  $1640^\circ$  resp.  $1628^\circ$ . Ihre Schmelzpunkte liegen also bedeutend höher als die Schmelzpunkte der reinen Metalle. Allerdings liegt der Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{NiAl}$  etwas höher als der Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{CoAl}$ , während der Schmelzpunkt des Kobalts bei höherer Temperatur als der Schmelzpunkt des Nickels liegt. Die Formeln der beiden anderen Verbindungen  $\text{NiAl}_2$  resp.  $\text{NiAl}_3$  und  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  resp.  $\text{Co}_3\text{Al}_{13}$  sind indessen nicht analog. Diese vier Verbindungen schmelzen, indem sie in eine Flüssigkeit und in eine andere Krystallart zerfallen.

Das Verhalten von Aluminium zu Eisen, Kobalt und Nickel, welche zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, fügt sich also der von G. TAMMANN<sup>1</sup> aufgestellten Regel, nach der die Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem fremden Element entweder sämtliche Verbindungen eingehen oder sämtlich keine Verbindungen zu bilden imstande sind. Dieser Satz findet seine Bestätigung auch bei dem Verhalten des Aluminiums zu Kupfer, Silber und Gold, welche ebenfalls im Verbande einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne stehen. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Daten betreffs des Verhaltens des Aluminiums zu Kupfer, Silber und Gold angegeben.

<sup>1</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 113.

Tabelle 8.

Metall- paar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in krystallisiertem Zustande	Verbin- dungen	Schmelzp. d. Verbin- dung in °C	Polymorphe Umwandlungen
Al-Cu	Vollständige	Mischkrystalle von 0—4 % Cu	CuAl <sub>2</sub>	590	
		71—88.5 % Cu	CuAl	625	
		91.5—100 % Cu	Cu <sub>3</sub> Al	1050	
Al-Ag	Vollständige	Mischkrystalle von 88.6—92 % Ag	Ag <sub>2</sub> Al	722	$\alpha$ Ag <sub>2</sub> Al — $\beta$ Ag <sub>2</sub> Al bei 718°
		96—100 % Ag	Ag <sub>3</sub> Al	770	$\alpha$ Ag <sub>3</sub> Al — $\beta$ Ag <sub>3</sub> Al bei 610°
Al-Au	Vollständige	—	AuAl <sub>2</sub>	1060	
			AuAl(?)	625	
			Au <sub>2</sub> Al	625	
			Au <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> (?)	575	
			Au <sub>4</sub> Al(?)	545	

Auch die beiden Metalle Blei und Cadmium fügen sich der Regel, denn weder Blei noch Zinn,<sup>1</sup> die wieder zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, gehen mit Aluminium eine Verbindung ein, und auch bei den beiden Metallen Zink<sup>2</sup> und Cadmium, welche ebenfalls zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, geht die Verbindungsfähigkeit mit Aluminium ab.

Zum Schluss möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. TAMMANN, für seine Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>1</sup> A. G. C. GWYER, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 311.

<sup>2</sup> E. S. SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* **9** (1905), 504.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1907.



# Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heisses Porzellan.

Von

F. HABER.

Nach Versuchen von A. RIEFF und P. VOGT.

(IV. Mitteilung über die Knallgaskette.)

Mit 1 Figur im Text.

## I. Gegenstand und Methode der Untersuchung.

Bei den Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit den Herren FLEISCHMANN und FOSTER in dieser Zeitschrift über Gasketten bei hohen Temperaturen mitgeteilt habe,<sup>1</sup> ist Porzellan als Elektrolyt benutzt worden. Die Eigenschaft dieses Materiales, bei hohen Temperaturen elektrolytisch zu leiten, wurde dabei als sicher vorausgesetzt. Die Ausbildung der beobachteten Kräfte unter der Wirkung von Gasen auf die platinieren beiden Seiten eines Porzellanstückes und die Polarisierbarkeit der Anordnung berechtigten zu dieser Vorstellung. Auch konnte einerseits auf den Charakter des Glases als festen Elektrolyten, andererseits auf die Beobachtungen von TOBŁOCZKO und mir<sup>2</sup> über die elektrolytische Natur des Leitvermögens erhitzter Barytsalze zur Stütze der Vorstellung Bezug genommen werden. Immerhin erschien es wichtig, den Nachweis direkt zu erbringen, daß beim Stromdurchgang durch Porzellan das FARADAYSche Gesetz erfüllt ist. Die Nützlichkeit dieses Nachweises wird zurzeit besonders einleuchtend erscheinen im Hinblick auf den KOENIGSBERGERSchen<sup>3</sup> Versuch für das Leitvermögen fester Stoffe den metallischen Charakter in weitem Umfange nachzuweisen; ein Versuch, bei dessen Prüfung an der Hand literarischer Daten

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 245 u. 289.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 407.

<sup>3</sup> *Jahrbuch für Radioaktivität u. Elektronik* **1907**, S. 158.

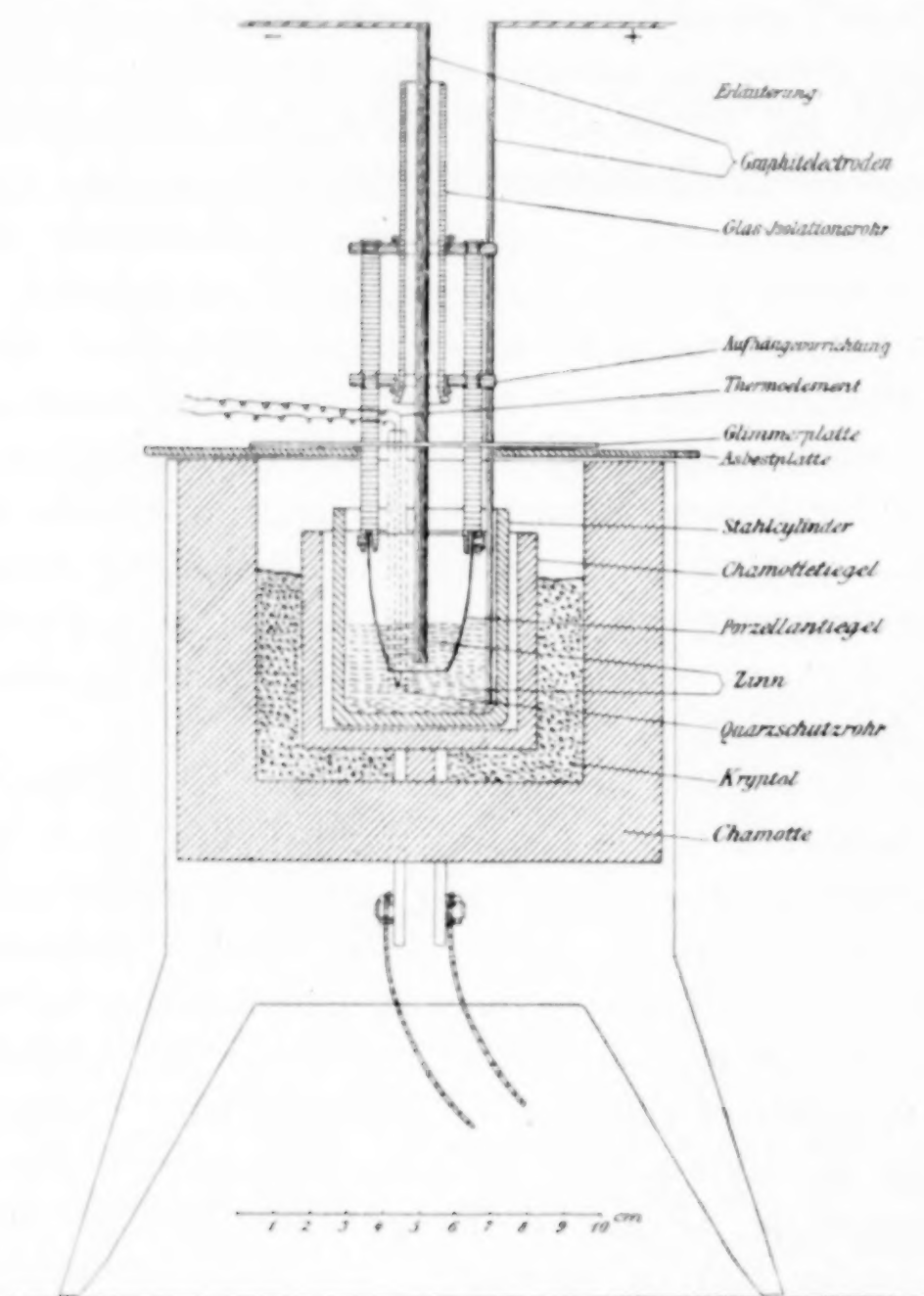
übrigens, wie beiläufig erwähnt sei, der Nachweis rein elektrolytischer Leitung in den von TOŁŁOCZKO und mir studierten Fällen versehentlich keine Erwähnung gefunden hat.

Die Bestätigung des FARADAYSchen Gesetzes beim erhitzten Porzellan bietet Schwierigkeiten, von denen WARBURGS<sup>1</sup> wohlbekannte analoge Untersuchung beim Glase frei war. Denn das Leitvermögen des Porzellans erreicht einen zureichenden Wert erst bei Temperaturen, bei denen das für die spätere chemisch-analytische Untersuchung als Elektrodenmaterial sehr angenehme Quecksilber nicht mehr benutzbar ist. Auch ist die Durchführung der analytischen Untersuchung darum unvergleichlich verwickelter, weil als Ergebnis der Elektrolyse nicht ein einzelner Bestandteil des Elektrolyten im Elektrodenmaterial erscheint, sondern zahlreiche dem Porzellan entstammende Stoffe darin auftreten, deren Trennung und Bestimmung der kleinen Mengen wegen eine erhebliche Schwierigkeit bereitet. So erschien es rätlich, die Bearbeitung verschiedenen Beobachtern anzuvertrauen, welche die Elektrolyse in gleicher Weise ausführten, die aus ihr hervorgehenden Produkte aber in verschiedener Art analytisch untersuchten.

Bei der Ausführung der Elektrolyse war zu erwägen, daß bei hoher Temperatur über die elektrolytische Leitfähigkeit der relativ leicht schmelzbaren Porzellanglasur, die ein kieselsäure- und tonerdereiches Glas darstellt, füglich kein Zweifel bestehen konnte. Mithin würde bei nicht-elektrolytischem Leitvermögen der Porzellanmasse die Anwendung glasierten Porzellans zur Ausführung der Versuche ein unklares Ergebnis verursacht haben. Deshalb wurden die Versuche an unglasiertem Porzellan ausgeführt. Als Elektrolyt wurden sogenannte ROSESche Tiegel der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin verwandt. Diese Tiegel, welche 3.8 cm hoch sind, an der Mündung 2.7 cm, am Boden 1.7 cm Durchmesser, eine Wandstärke von ca. 1 mm besitzen und etwa 7.8 g wiegen, sind für den genannten Zweck nur dann verwendbar, wenn sie vollkommen gleichförmige Wandstärke haben. Häufig findet man einzelne dünne kleine Stellen in der Wand, die man leicht

<sup>1</sup> WARBURG, *Wied. Ann. d. Phys.* **21** (1884), 622; siehe auch WARBURG u. TEGETMEIER, *Wied. Ann. d. Phys.* **32** (1887), 447; **35** (1888), 455. — TEGETMEIER, *Wied. Ann. d. Phys.* **41** (1890), 18. — SCHULTZE, *Wied. Ann. d. Phys.* **36** (1889), 661. — ROBERTS-AUSTEN, *Engineering* **59** (1895), 742; *Z. f. Elektrochem.* **2** (1896), 196. — CURIE, *Compt. rend.* **130** (1886), 930. — CURIE, *Lum. electr.* **29** (1888), 221. 255. 318.

gewahrt wird, wenn man die Tiegel, mit der Öffnung dem Auge zugewandt, gegen das Licht hält. Sie erscheinen dann als helle Punkte. Die Verwendung solcher Stücke hat in allen Fällen zur Folge, daß sich der Stromdurchgang, dem an der dünnen Wandstelle der vergleichsweise kleinste Widerstand dargeboten wird, auf



diesen Punkt konzentriert, womit eine Erhitzung über den Schmelzpunkt und ein Durchbruch an der betreffenden Stelle bedingt wird. Damit ist aber der Verlust des Versuches verknüpft.

Tadellose Tiegel können mit gutem Erfolge in der durch Fig. 1 dargestellten Anordnung als Elektrolyte verwendet werden. Die wesentlichen Merkmale der Anordnung sind die folgenden:

1. Als Stromzuführungen dienen auf beiden Seiten Graphitstäbe. Die Graphitkathode läßt sich nach dem Versuch sauber aus dem noch geschmolzenen Kathodenmetall herausheben.

2. Als Material für die Anode wie für die Kathode dient geschmolzenes Zinn, in welches der als Elektrolyt verwendete Porzellan-



tiegel eingehängt ist. Die Zinnmasse auf der Außenseite des Tiegels ist Anode, die Zinnmasse auf der Innenseite ist Kathode. Es ist erforderlich, die Verunreinigungen des kathodisch verwendeten Zinns sehr genau zu kennen, und es ist rätlich, möglichst reines Metall auf dieser Seite zu benutzen.

3. Der Zutritt des Luftsauerstoffes zum Kathodenraume ist tunlichst vermieden. Denn da an der Kathode Legierungen des Zinns mit den oxydablen Alkali- und Erdalkalimetallen entstehen, so ist zu befürchten, daß der Luftsauerstoff dem Zinn diese Stoffe unter Oxydbildung nachträglich wieder entzieht, und sie, da die entstehenden Oxyde mit dem Porzellan reagieren, der analytischen Bestimmung entgehen läßt. Durch Auflegen einer Glimmerplatte, die in der Figur angegeben ist, tunlichste Abdeckung aller Öffnungen mit Asbest und Glimmer und Überleiten von Stickstoff wird dieser Gefahr einigermaßen gesteuert. Eine noch größere Sicherheit wird dadurch geschaffen, daß eine zweite Glimmerplatte oberhalb der Zinnfüllung, innerhalb des Rosetiegels, horizontal eingesetzt wird. Die Kathode wird durch eine genau passende Bohrung derselben in das Zinn geführt. Auf diese zweite Platte wird eine Lage Holzkohlenpulver gegeben, das allen etwa zutretenden Sauerstoff bei der hohen Temperatur zu Kohlenoxyd reduziert.

4. Die äußere Zinnmasse befindet sich in einem Tiegel, der in einem Teil dieser Versuche aus Stahl, in einem anderen aus Korundmasse bestand. Die Korundtiegel verdanke ich der Güte des Herrn Dr. BUCHNER in Mannheim. In die anodische Zinnmasse taucht ein von einem Quarzschutzrohr umgebenes Thermoelement nach LE CHATELIER.

5. Die Erhitzung erfolgt mittels Gleichstrom in einem Kryptolofen, wie ich ihn auch mit TOŁŁOCZKO benutzt habe. Es ist bei der hohen Versuchstemperatur nicht möglich gewesen, den Übertritt vagabundierenden Heizstromes vom Kryptol durch die Ofeninnenwand zum Aufsentiegel und durch diesen zum anodischen Zinn zu vermeiden. Indem aber nicht die dem anodischen Zinn zugeführte, sondern die vom kathodischen Zinn abgeführte Elektrizitätsmenge mit Hilfe des Silbergewichtscoulombmeters gemessen wurde, entfiel jeder Einfluß des vagabundierenden Stromes auf die Bestimmung. Denn die gesamte durch den Rosetiegel fließende Elektrizitätsmenge, gleichviel woher sie stammte, mußte durch die negative Elektrode und das an sie angeschlossene Silbergewichtscoulombmeter ihren Ausgang nehmen.

Weiter ist noch zu erwähnen, daß sich im elektrolytischen Stromkreis ein Milliampèremeter und — zum Schutz desselben — eine Glühlampe und eine Sicherung befanden, um bei etwaigem Durchschmelzen des Rosetiegels an einer unbeachteten dünnen Stelle einen plötzlichen den Meßapparaten verderblichen Anstieg der Stromstärke zu verhindern.

## II. Versuche von A. Rieff.

Diese Versuche wurden bei einer Temperatur von 800—1000° ausgeführt. Schon bei einer Temperatur von 330° liefs sich ein Leitvermögen des Porzellans dadurch erkennen, daß bei Anlegung einer Spannung von 110 Volt ein merklicher Ausschlag des Milliampèremeters entstand. Die Elektrolyse wurde indessen erst begonnen, nachdem die Temperatur auf 800° gestiegen war. Alsdann gingen unter einer Spannung von 55 Volt 15—20 Milliampère durch den Tiegel. Die vom Zinn benetzte Innenfläche desselben betrug durchschnittlich  $3\frac{3}{4}$  qcm. Die Stromdichte pro Quadratcentimeter war also anfänglich  $4\frac{1}{2}$  Milliampère. Im Fortgang des Versuches sank sie dauernd. Wenn dieser Abfall einen kleineren Wert als etwa 3 Milliampère herbeizuführen drohte, so wurde durch Erhöhung der Spannung und der Temperatur dafür gesorgt, daß der Strom nicht unter diese Grenze sank. Die Elektrolyse dauerte 8—10 Stunden. Nach Beendigung des Versuches wurde der Tiegel mit dem kathodischen Zinn gehoben und nach dem Erkalten zerschlagen, wobei die Scherben sich von dem kathodischen Zinn ohne Schwierigkeit mechanisch loslösen liefsen. Zur Analyse wurde dieser Zinnkuchen durch tagelange Behandlung mit starker Salzsäure gelöst, die Lösung fast zur Trockne eingeeengt, um den großen Salzsäureüberschuß zu entfernen, Wasser zugefügt und dann das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedendheifse schwachsaure Lösung gefällt. Das nachweislich zinnfreie Filtrat wurde eingeeengt, mit Ammoniak von Eisen und Tonerde und danach mit Ammonoxalat vom Kalk befreit. Eisenoxyd und Tonerde wurden zuerst gemeinsam bestimmt. Dann wurde das Gemenge beider Stoffe mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Schmelze gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert, das Filtrat im Kohlensäurestrom erst vom Schwefelwasserstoff befreit, dann abgekühlt und mit Permanganat titriert. Zur Kontrolle wurde die Lösung wieder reduziert und erneut titriert. Der oxalsaure Kalk wurde wie üblich zu Oxyd verglüht und gewogen. Die verbleibende Lösung der Chloride des Magnesiums und der Alkalien



wurde eingedampft, die Ammoniaksalze verjagt und die Masse gewogen. Merkliche Mengen Kohle, welche hätten entfernt werden müssen, waren in keinem Falle vorhanden. Dann wurden die drei Chloride in einen Platintiegel gebracht und darin mit reinem, vollständig ohne Rückstand flüchtigen Quecksilberoxyd und etwas Wasser erhitzt. Dadurch wurde die Masse in ein Gemenge der Alkalichloride mit Magnesiumoxyd übergeführt, indem das Quecksilber teils als Oxyd, teils als Chlorid wegging. Dieser erneut gewogenen Masse wurden die Chloride der Alkalien mit Wasser entzogen, während die zurückbleibende Magnesia mit Salzsäure gelöst, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt und als Pyrophosphat zur Wägung gebracht wurde. Die Chloridlösung wurde eingedampft und der Rückstand gewogen. Dann wurde das Kalium in Kaliumplatinchlorid verwandelt, das genau nach den TREADWELLSchen<sup>1</sup> Vorschriften zur Wägung gebracht und mit Hilfe des TREADWELLSchen Erfahrungsfaktors 0.3056 auf Kaliumchlorid umgerechnet wurde.

Das in diesen Versuchen verwendete Zinn enthielt als einzige bestimmbare Verunreinigung Eisen, und zwar lieferte 1 g desselben 0.36 bzw. 0.39 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei 2 Bestimmungen. Diese Verunreinigung ist bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen stets in Abzug gebracht.

Die Resultate derselben sind in der folgenden Tabelle vereinigt. Zunächst sind die im Kathodenzinn gefundenen Mengen fremder Stoffe in der Bestimmungsform angeführt, in der sie bei der Analyse erhalten wurden. Diese Mengen sind in Milligrammen angegeben. Man kann leicht berechnen, wieviel Coulombs erforderlich sind, um das in 1 mg Tonerde, Eisenoxyd usw. enthaltene Metall durch kathodische Abladung in das Kathodenzinn zu bringen. Diese nach dem FARADAYSchen Gesetz berechneten Zahlen sind in der dritten Kolumne ausgeführt. Multipliziert man sie mit den Gewichtsmengen, die in der zweiten Kolumne stehen, so erhält man die Elektrizitätsmengen, deren Durchgang durch das Porzellan die gefundenen Mengen der einzelnen im Kathodenzinn vorhandenen Stoffe nach dem FARADAYSchen Gesetz darein überführte. Diese Elektrizitätsmengen, ausgedrückt in Coulombs, finden wir in der vierten Spalte. Die berechneten Coulombs sind mit den im Silbergewichtscoulombmeter ermittelten verglichen.

<sup>1</sup> Lehrbuch der analyt. Chemie, Leipzig 1907, Bd. II, S. 39.



Versuch A.

Angewandt: 5.80 g Sn als Kathode; Temperatur: 800—850° C;

Ag im Coulombmeter: 70.7 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	5.67	6.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	3.63	11.98
CaO	3.7	3.45	12.77
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.9	1.73	11.93
KCl	8.4	1.29	10.84
NaCl	8.0	1.65	13.20

66.96

gefunden Coulombs 63.2

Abweichung +6 %

Versuch B.

Angewandt: 8.17 g Sn als Kathode; Temperatur: 900—1000° C;

Ag im Coulombmeter: 77.7 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3(?)	5.67	24.38(?)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7	3.63	17.06
CaO	3.6	3.45	12.42
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.9	1.73	8.48
KCl	3.48	1.29	4.49
NaCl	4.92	1.65	8.12

74.95(?)

gefunden Coulombs 65.9

Abweichung +11.4 % (?)

Es wurden nur 0.8 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der Ammoniakfällung gefunden. Aber bei den Alkalien und der Magnesia fanden sich hinterher noch 3.5 mg von Tonerde und (wenig) Eisenoxyd. Dieser Betrag wurde der Tonerde zugerechnet.

Versuch C.

Angewandt: 5.74 g Sn als Kathode; Temperatur: 800—900° C:

Ag im Coulombmeter: 93.3 mg.

Substanz	mg	Coulombs pro mg	Ber.: Coulombs
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.88	5.67	10.66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99	3.63	10.85
CaO	3.5	3.45	12.08
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7.8	1.73	13.49
KCl	11.5	1.29	14.84
NaCl	13.6	1.65	22.44

84.36

gefunden Coulombs 83.45

Abweichung +1 %

Beim vierten Versuch D wurde vom Kathodenzinn nach dem Versuch die Oberflächenschicht abgekratzt und nur der Kern der

Analyse unterworfen, um festzustellen, daß die gefundenen Stoffe wirklich als Legierungsbestandteile der Masse gleichmäßig innewohnten.

#### Versuch D.

Angewandt: 6.160 g Sn als Kathode. Davon abgekratzt 0.115 g, analysiert 6.045 g. Temperatur: 850—900° C. Ag im Coulombmeter: 80.9 mg.

Sub- stanz	mg	Coulombs pro mg	Coulombs ber. für die analys. Menge	Coulombs ber. für die Gesamtmenge
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	5.67	5.67	5.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	3.63	2.90	2.96
CaO	4.5	3.45	15.53	15.84
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8.9	1.73	15.40	15.70
KCl	6.1 <sub>7</sub>	1.29	7.96	8.12
NaCl	9.3 <sub>3</sub>	1.65	15.39	15.70
			62.85	64.10
			gefunden Coulombs	72.36
			Abweichung	−9 %

Die Übereinstimmung, welche diese Versuche mit dem FARADAYschen Gesetz zeigen, ist, wie man erkennt, eine ausgezeichnete. Überraschend ist die Mannigfaltigkeit der im Kathodenzinn auftretenden Stoffe. Es ist eine naheliegende Vermutung, daß der Transport des Stromes durch die Wanderung und Abladung der Alkalimetallionen bewirkt wird. Setzt man dies voraus, so muß man zur Erklärung der Ergebnisse annehmen, daß Zinn, welches mit etwas Alkalimetall legiert ist, bei der Versuchstemperatur auf die Masse des Porzellans eine Einwirkung übt, welche zum Austausch des Natriums oder Kaliums durch die anderen Metalle führt, die als Ergebnis der Analyse im Kathodenzinn auftreten. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde zunächst reines Zinn im Rosetiegel stundenlang auf die Versuchstemperatur erhitzt, wobei es erweislich keine Fremdstoffe aufnahm. Dann wurden 5.239 g Zinn mit 46 mg Natrium in einem Rosetiegel zusammengeschmolzen. Ein erheblicher Teil des Natriums ging bei der Bereitung der Legierung unter Feuererscheinung verloren. Die Masse wurde 3 Stunden auf 800° C erhitzt und dann analysiert. Der Zinnkuchen, welcher metallisch blank und von Oxydkrusten frei war, enthielt:

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	KCl	NaCl
mg	1.1 <sub>9</sub>	1.4	1.1	1.8	5.5 <sub>6</sub>	12.7 <sub>4</sub>
Na-Äquiv. in mg	1.6 <sub>1</sub>	1.2 <sub>1</sub>	0.9 <sub>0</sub>	0.7 <sub>4</sub>	1.7 <sub>2</sub>	5.1 <sub>4</sub>

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Resultaten, welche die Analysen des Kathodenzinns geliefert haben, so erkennt man, daß

die Vorstellung primärer Wanderung und Abladung der Alkalimetallionen zur Deutung des Befundes gut ausreicht. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß das Aluminiumsilicat bei 800—900° an der Stromleitung nicht merklich beteiligt ist.

Einigermassen auffallend erscheinen in dem analytischen Ergebnis die vergleichsweise großen Mengen an Kalk und Magnesia. Beide Stoffe sind im Porzellan nur etwa zu  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}\%$  anwesend, wie aus den später mitgeteilten Analysen hervorgeht. Die größte gefundene Menge von 8.9 mg Magnesiumpyrophosphat, welche 3.2 mg Magnesiumoxyd entspricht, stellt den Magnesiagehalt fast eines vollen Grammes der Porzellanmasse dar. Das ist etwas mehr als man vermuten sollte. Indessen ist ohne weiteres aus den Zahlen zu erkennen, daß die Übereinstimmung von gefundenen und berechneten Coulombs auch dann eine gute bliebe, wenn durch eine analytische Unvollkommenheit Kalk und Magnesiumpyrophosphat ein wenig zu hoch gefunden sein sollten. Nicht vertreten ist unter den Produkten der Elektrolyse das Silicium. Eine Andeutung seiner spurenweisen Bildung kann vielleicht in dem dunklen Hauch gefunden werden, der sich wie später näher beschrieben, stets auf der Kathodenseite der Tiegelwand findet. Merkliche Mengen dieses Element hätten, wenn vorhanden, entweder beim lösen des Zinnkuchens zurückbleiben oder in der Lösung bei dem beschriebenen Analysengang gefunden werden sollen. Bei der Schwierigkeit, welche die Analyse so kleiner Mengen bietet, ist jedenfalls eine wertvolle Bestätigung des Ergebnisses darin zu sehen, daß Herr VOGT bei ganz abweichendem analytischen Verfahren, wenn auch nicht ganz so gute, so doch ebenfalls befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Coulombs erhielt.

### III. Versuche von P. Vogt.

Bei diesen Versuchen wurde die Spannung von 110 Volt schon angelegt, wenn die Masse noch kalt war, und die Temperatur wurde höher gesteigert. Bei Versuch I wurden 1250° erreicht, bei Versuch II wurde der Goldschmelzpunkt nicht überschritten, aber die Temperatur war immerhin höher als bei den RIEFFSchen Versuchen. Die höhere Temperatur bedingte stärkeren Strom und kürzere Versuchsdauer (ca. 3 Stunden). Sie verursachte auch ein etwas abweichendes Ergebnis, indem mehr Aluminium in das kathodische Zinn überging.



Der Gang der Analyse war der folgende. Zunächst wurde der kathodische Zinnkuchen unzerkleinert in verdünnte Salpetersäure gegeben, die ihn ziemlich rasch in Metazinnsäure verwandelte. Nach beendetem Angriff wurde die überschüssige Salpetersäure verdampft, um etwa noch lösliche Anteile von Zinnsäure unlöslich zu machen, und dann die Masse mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Die entstehende Lösung enthielt alle durch die Elektrolyse in das Zinn übergegangenen Stoffe. Sie wurden zunächst gemeinsam als Sulfate bestimmt, indem die salpetersaure Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand nach dem Erhitzen auf beginnende Rotglut gewogen wurde. Dann wurden die Sulfate gelöst und Tonerde und Eisen mit Ammoniak gefällt und gemeinsam bestimmt. Die beiden Oxyde wurden danach durch Aufschluss mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht und das Eisen im Aufschluss mit Nitroso- $\beta$ -Naphthol gewichtsmäßig ermittelt. Die Tonerde ergab sich dann aus der Differenz. Der von Eisen und Tonerde befreiten Lösung wurde der Kalk als Oxalat entzogen. Die rückständige Flüssigkeit wurde verdampft, die Magnesia mit Baryt zur Abscheidung gebracht, abfiltriert, als Sulfat wieder gelöst, als phosphorsaure Ammoniakverbindung erneut gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Schliesslich wurde wieder der Barytüberschuss mit Schwefelsäure aus dem Filtrate entfernt und die Alkalisulfate gemeinsam zur Wägung gebracht. Es blieb dann noch übrig Kalium und Natrium zu trennen, was nach ROSE-FINKENER<sup>1</sup> mit Kaliumplatinchlorid bewirkt wurde. Das Gemenge von Sulfat und Kaliumplatinchlorid wurde im Wasserstoffstrom geglüht, der Glührückstand von den Alkalisalzen durch Auswaschen befreit und als Platin gewogen.

Die Resultate, welche erhalten wurden, nachdem zwei Vorversuche vorangegangen waren, sind in der folgenden Tabelle vereinigt. Das benutzte Zinn war ein anderes als bei den RIEFFschen Versuchen. Es wurden stets ca. 6 g desselben angewandt, die nach der Analyse nicht mehr als 0.24 mg Blei, 0.18 mg Eisen und 0.78 mg Zink enthielten. Diese Verunreinigungen wurden vernachlässigt.

Die gefundenen Mengen sind in Sulfate umgerechnet und diese Gewichte in der letzten Spalte vermerkt und am Fusse derselben addiert. Das zu Beginn der Analyse bestimmte Sulfatgewicht ist zum Vergleich angeführt.

<sup>1</sup> Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1871, Bd. II, S. 923.

Versuch I.

Sub- stanz	mg	Coulombs pro mg	Berechnet Coulombs	Berechnet als Sulfat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.4	5.67	36.3	21.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	3.63	1.8	1.2
CaO	0.9	3.45	3.1	2.2
Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.7	1.73	1.2	0.8
KCl	16.0	1.29	20.7	} 25.4
NaCl	5.5	1.65	9.1	
			72.2	51.0
		gefunden	106.5	42.5
		Abweichung	- 32 %	+ 20 %

Versuch II.

Sub- stanz	mg	Coulombs pro mg	Berechnet Coulombs	Berechnet als Sulfat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.0	5.67	79.38	46.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	3.63	5.08	3.50
CaO	1.5	3.45	5.18	3.64
Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.8	1.73	1.38	0.86
KCl	21.85	1.29	28.19	} 40.60
NaCl	12.40	1.65	20.45	
			139.66	95.53
		gefunden	126	83.20
		Abweichung	+ 11 %	+ 15 %

Der Analysengang, auf welchem diese Resultate gewonnen wurden, ist minder zeitraubend als der RIEFFsche, da die Verwandlung des Zinns in Metazinnsäure nur Stunden, die Auflösung in Salzsäure aber Tage erfordert. Die Zahl der Operationen, welche für die Trennungen benötigt werden, ist andererseits erheblich gröfser. Die Resultate selbst angehend ist zu bemerken, dafs Kalk und Magnesia hier kleiner gefunden wurden als bei den Versuchen von Herrn RIEFF, doch ist die abweichende Zeitdauer und die höhere Temperatur im Auge zu behalten. Die Übereinstimmung ist im zweiten Versuch sehr gut, besonders wenn man erwägt, dafs die Summe der Sulfate bei der Berechnung aus den Einzelwerten um fast denselben Betrag zu grofs herauskommt, wie die Summe der berechneten Coulombs. Der erste Versuch liefert minder gute Übereinstimmung.<sup>1</sup> Ein besonderes Interesse gewinnen diese beiden

<sup>1</sup> Die Erinnerung an dem Umstand, dafs oberhalb 1000° C Wasserstoffgas das Porzellan in Berührung mit Platin unter Bildung von Platinsilicid angreift, kann die Vermutung erwecken, dafs auch der elektrische Strom im vorliegenden Falle Silicium gebildet hat, das im geschmolzenen Zinn in Lösung

Versuche dadurch, daß die Scherben der benutzten Tiegel, soweit sie mit dem Anoden- und Kathodenzinn in Berührung gewesen waren, gesammelt, analysiert und ihre Zusammensetzung mit der des ursprünglichen Porzellans verglichen wurde, das zu diesem Zwecke ebenfalls sorgfältig analysiert wurde.<sup>1</sup>

Zur Analyse des Roseschen Tiegel wurde 1 g der gebeutelten Masse mit 7 g eines Natriumbicarbonats geschmolzen, dessen Verunreinigungen durch gesonderte Bestimmung ermittelt waren. Das Bicarbonat enthält:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
0.010	0.016	0.014	0.003 %

Diese Verunreinigungen wurden bei der Berechnung der Zusammensetzung des Porzellans aus den Analysenzahlen berücksichtigt.

Die alkalische Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure abgedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Die durch mehrfache Wiederholung dieser Operation vollständig unlöslich gemachte Kieselsäure wurde aus dem Gewichtsverluste bestimmt, der beim Abrauchen mit Flußsäure eintrat. Der dann verbleibende geringe Rückstand wurde mit den kieselsäurefreien Anteilen weiter verarbeitet. Aus der kieselsäurefreien Lösung wurden mit Ammoniak Tonerde, Eisenoxydhydrat und Titansäure gefällt, durch erneute Auflösung und Fällung rein abgeschieden, dann gewaschen, gegläht und gewogen. Das Gemenge der drei Stoffe wurde dann mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze gelöst, die Lösung bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpft, das Eisen

gegangen ist. Damit fände das Defizit von 32 % in den berechneten Coulombs eine bequeme Erklärung. Denn die zur Ableitung der berechneten Coulombs verwendeten Gewichte der Einzelstoffe können in keinem Falle mitgewogenes Silicium oder mitgewogene aus dem Silicium entstandene Kieselsäure enthalten. Das analytische Vorgehen schließt dies offenbar völlig aus. Indessen besteht für diese Vermutung kein zureichender Grund, und wenn man sie annehmen wollte, so bliebe die positive Abweichung des berechneten Sulfatgewichtes gegen das gefundene damit völlig unerklärt, da ein Übergang von Silicium als lösliche Kieselsäure in das Metazinnsäurefiltrat einen Fehler vom entgegengesetzten Vorzeichen bedingen würde.

<sup>1</sup> Die Analyse der Scherben wurde nach Abschluß der Versuche in Karlsruhe, während der Ferien in dem Laboratorium der französischen Staatsmanufaktur in Sèvres unter Leitung des technischen Direktors der Manufaktur Herrn G. Voot sen. ausgeführt, dessen hervorragendes Sachverständnis auf diesem Gebiet bekannt ist.



mit schwefliger Säure zu Oxydulsalz reduziert, und durch zwei-  
stündiges Kochen die Titansäure gefällt.<sup>1</sup> Im Filtrat wurde das  
Eisen mit Nitroso- $\beta$ -naphtol bestimmt. Die Tonerde ergab sich  
aus der Differenz. Der von Kieselsäure, Tonerde, Eisen und Titan  
befreiten Lösung wurde der Kalk als Oxalat und die Magnesia als  
phosphorsaure Ammoniakverbindung entzogen. Der oxalsaure Kalk  
enthielt noch etwas Tonerde. Er wurde nochmals gelöst, und diese  
kleinen Mengen Tonerde mit Ammoniak gefällt. Der erneut als  
Oxalat abgeschiedene Kalk wurde dann zu Oxyd verglüht und gewogen.

Andererseits wurde 1 g der Masse mit Flufssäure und Schwefel-  
säure abgeraucht, der Rückstand gelöst und darin Tonerde, Eisen,  
Titansäure und Kalk, in derselben Weise wie oben beschrieben,  
bestimmt. Die verbleibende Lösung wurde dann eingedampft, die  
Ammoniaksalze verjagt, der Rückstand gelöst und zur Abscheidung  
der Magnesia mit Barythydrat versetzt. Dem ausgeschiedenen Nieder-  
schlag von Baryumsulfat und Magnesiumhydroxyd wurde mit Schwefel-  
säure die Magnesia entzogen, die als Pyrophosphat bestimmt wurde.  
Aus dem Filtrat, welches Kali, Natron und überschüssigen Baryt  
enthielt, wurde der Baryt mit Schwefelsäure entfernt. Die Alkalien  
wurden zusammen als Sulfate zur Wägung gebracht und durch  
Platinchlorid nach ROSE-FINKENER (l. c.) getrennt. Aus diesen Be-  
stimmungen ergab sich folgende Zusammensetzung der Masse:

SiO <sub>2</sub>	67.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83
TiO <sub>2</sub>	0.54
CaO	0.41
MgO	0.35
K <sub>2</sub> O	3.31
Na <sub>2</sub> O	0.74
Glühverlust	0.19

Summa 100.34

Herr Professor WÖHLER hat die Güte gehabt, in der ihm unter-  
stellten analytischen Abteilung des hiesigen chemischen Institutes  
Vergleichsbestimmungen ausführen zu lassen. Dieselben betrafen

<sup>1</sup> Diese klassische Methode der Titansäuretrennung wird in TREADWELLS  
Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1907, Bd. II, S. 94 als ungenau  
widerraten. Indessen ist im Auge zu behalten, daß für die Zwecke der vor-  
liegenden Untersuchung nur die Summe von Titansäure und Tonerde eine  
Rolle spielt, so daß eine Unvollkommenheit der Methode, wenn vorhanden,  
nicht von Belang ist.

den Gehalt an Kieselsäure, an Tonerde einschließlich Eisenoxyd und Titansäure, ferner den Gehalt an Kalk und die Summe der Alkalien. Die Kieselsäure wurde dreimal scharf zu 67.4% gefunden. Für den Kalk ergab sich 0.46%, für die Summe der Alkalien bestimmt als Sulfate und berechnet als  $K_2O$  4.20%, im Mittel mehrerer Bestimmungen. Berechnet man das Sulfatgewicht, welches 3.31%  $K_2O$  und 0.74%  $Na_2O$  entspricht, und rechnet man dieses Sulfatgewicht in  $K_2O$  um, so erhält man 4.17%, statt der bei den Kontrollbestimmungen gefundenen 4.20%. Die Übereinstimmung geht also noch über die Zehntel Prozente hinaus. Lediglich bezüglich der Summe von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure bestand eine Differenz, welche die Größenordnung der Zehntel Prozente erreichte, indem diese Summe bei den Kontrollbestimmungen etwas niedriger gefunden wurde. Da die Vogtsche Analyse statt 100% vielmehr 100.34% ergibt, so ist nicht undenkbar, daß die aus ihr hervorgehende Summe von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure um etwa 0.3% zu hoch ist, worauf die später erörterten Umstände hindeuten.

Die Analyse der elektrolysierten Scherben begegnet einer Schwierigkeit. Hebt man nämlich den Tiegel nach beendetem Versuch aus der noch flüssigen Schmelze, läßt ihn erkalten und zerschlägt ihn, so kann man die Scherben von dem kathodischen Zinnkuchen mechanisch gut ablösen, obwohl sie leidlich fest daran haften. Nach diesem Ablösen findet man als einzige Veränderung einen minimalen dunklen Anflug am Porzellan. Die Trennung vom Anodenzinn gelingt hingegen nicht so glatt. Auf der anodischen Außenseite haftet vielmehr ein gelblicher Überzug von Zinnsäure mit Zinnpartikeln in der Art einer Glasur, so daß seine mechanische Entfernung nicht vollständig möglich ist, ohne Porzellanmasse mit zu entfernen. Für die Vergleichsanalyse wurden die Anteile der beiden Tiegel von Versuch I und II verwandt, die mit dem geschmolzenen Zinn in Berührung gewesen waren. Sie wogen nach tunlichster mechanischer Reinigung 3.63 g. Davon wurden einige, sichtlich noch stark mit Zinn verunreinigte Stückchen im Gewicht von 0.15 g abgesondert und der Rest eine Stunde lang mit Salzsäure vom spez. Gew. 1.2 auf dem Wasserbade behandelt. Dadurch verminderte sich das Gewicht der Scherben um 0.1 g. Dennoch enthielt die Masse danach noch Zinn, welches im Gange der Analyse als Zinnsäure isoliert und als solche prozentisch berechnet 0.78% der Masse ausmachte. Dieser Zinngehalt der Masse ist eines der Kennzeichen

für den elektrolytischen Charakter des Leitvermögens des Porzellans. Denn bei metallischem Leitvermögen desselben sollte das Zinn sich auf der positiven Seite ebenso leicht wie auf der negativen vom Porzellan trennen. Ob der Zinngehalt von einem Einwandern von Zinnionen in die Masse des Porzellans her stammt, oder ob sich auf der anodischen Seite Zinn oxydiert, das danach mit Kieselsäure zusammentritt, läßt sich nach den Versuchen nicht wohl entscheiden. Für den Vergleich der übrigen Bestandteile ist das Zinn nur insofern von Belang, als eine geringe Unsicherheit über das Gewicht der zinnfreien Scherbenmasse dadurch entsteht. Wir dürfen indessen jedenfalls ohne Bedenken 3.35 g für die zinnfreie Scherbenmasse der in Arbeit genommenen 3.48 g und rund 3.5 g für die zinnfreien Anteile der Gesamtmasse von 3.63 g setzen. Die Zusammensetzung dieser zinnfreien Masse ergab sich durch die Analyse folgendermaßen. (Die früher mitgeteilten Zahlen für das ursprüngliche Porzellan sind darunter gestellt.)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Glüh- verlust	Sa
Scherben . . . . .	68.51	28.20	0.40	0.33	2.28	0.72	—	100.44
Ursprüngl. Tiegelmasse	67.42	27.92	0.41	0.35	3.31	0.74	0.19	100.34

Man erkennt sogleich die erhebliche Abnahme, welche das Kali erfahren hat. Sie gibt Zeugnis davon, daß Alkalimetallionen aus dem Porzellan unter der Wirkung des Stromes nach der Kathode hin auswandern. Eine Ableitung des Gewichtsverlustes, welchen die Scherben durch die Elektrolyse erlitten hatten, aus der Analyse des ursprünglichen und des veränderten Porzellans kann nicht genau ausfallen, da die kleinen Zusammensetzungsunterschiede schon in die Fehlergrenzen der Analyse fallen. Immerhin ist es von Interesse, den Vergleich der direkt im Kathodenzinn gefundenen Stoffe mit den Gewichtsänderungen der Scherben auszuführen. Nach den direkten Bestimmungen hatte das Porzellan bei den Versuchen I und II zusammen verloren:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
mg 22.3	2.4	0.5	23.9	9.5

Aus den Analysen des ursprünglichen und des elektrolysierten Porzellans berechnen sich hingegen folgende Zahlen, wenn wir davon ausgehen, daß die zinnfreien Scherben 3,5 g wogen und mit der Zusammensetzung dieser 3,5 g die Zusammensetzung jenes Ge-



wichtiges an ursprünglichem Porzellan vergleichen, in welchem gleichviel Kieselsäure vorhanden war. Diese Art des Vergleiches ist dadurch vorgezeichnet, daß die Kieselsäure offenbar der einzige zweifellos unverändert bleibende Bestandteil des Porzellans ist.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
mg in 3.5 g d. zinnfreien Scherben	2387.3	982.7	13.9	11.5	79.5	25.1
in der entsprechenden Menge ursprünglichen Porzellans . . .	2387.3	988.6	14.5	12.4	117.2	26.2
Gewichtsverlust mg . . . . .	—	5.9	0.6	0.9	37.7	1.1
direkt gefunden . . . . .	—	22.3	2.4	0.5	23.9	9.5

Wenn man Kali und Natron zusammen statt gesondert betrachtet so lehrt der Vergleich, daß abgesehen von der Tonerde eine überraschend nahe Übereinstimmung besteht. Dieselbe tritt noch besser hervor, wenn wir statt der mg die ihnen entsprechenden Coulombs vergleichen:

Coulombs entsprechend:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
berechnet aus I und II . . . . .	122.6	8.3	2.6	78.4
ber. aus d. Analyse d. Porzellans und der Scherben . . . . .	33.5	2.1	4.3	80.7

Offenbar besteht eine erhebliche Unstimmigkeit nur hinsichtlich des Anteils, den Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure an den in das Kathodenzinn übergehenden Stoffen ausmachen. Es handelt sich um ein Defizit von 16 mg Tonerde, zu dessen Erklärung ein Fehler von 0.4 % im Tonerdegehalt des ursprünglichen Porzellans oder der Scherben ausreichen würde.

#### IV. Zusammenfassung:

Wer mit den Schwierigkeiten vertraut ist, welche die chemische Analyse von Silicaten und von Legierungen mit zahlreichen Einzelbestandteilen bietet, wird die Übereinstimmung der im vorstehenden geschilderten Versuchsergebnisse mit den nach dem FARADAYschen Gesetze bei elektrolytischer Leitung des Porzellans erwarteten Werten ausgezeichnet finden. Das rein elektrolytische Leitvermögen des Porzellans darf danach als sichergestellt bezeichnet werden.

Im einzelnen entnehmen wir den mitgeteilten Daten, daß das Porzellan von 300° C aufwärts ein deutliches Leitvermögen zeigt.

Zwischen 300 und 900° verhält sich das Aluminiumsilicat, welches die Hauptmasse des Porzellans ausmacht, wie ein nicht

leitendes Lösungsmittel, in welchem die Alkalisilicate als leitende Stoffe in fester Lösung vorhanden sind. Die Wegwanderung der Alkalimetallionen von der Anodenseite nach der Kathodenseite ruft eine Verarmung der anodischen Grenzschicht des Porzellans an Alkalimetall hervor, welche eine grofse Erhöhung des Leitungswiderstandes veranlafst. Besteht die Anode aus geschmolzenem Zinn, so bildet sich auf der Anodenseite eine Art Zinnglasur. Aber es ist nicht ausgemacht, ob Zinnionen in das Porzellan einwandern, und wenn sie es tun, so ist ihre Beweglichkeit jedenfalls zu gering, um das Auftreten des vom Alkaliverluste herrührenden grofsen Widerstandes zu hindern. Oberhalb 900° scheint ein mit der Temperatur zunehmendes Leitvermögen des Aluminiumsilikates zu bestehen. Ein solches Auftreten elektrolytischer Leitfähigkeit bei dem Aluminiumsilikat wäre ein Analogon zu dem von TOŁŁOCZKO und mir beim reinen Chlorbarium vor einigen Jahren mehrere hundert Grad unter dem Schmelzpunkt nachgewiesenen, rein elektrolytischen Leitvermögen.

### Anhang.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit einen Irrtum zu berichtigen, den ich in einem beiläufigen Punkte bei Gelegenheit meiner III. Mitteilung über die Knallgaskette begangen habe. Ich habe in jener Mitteilung<sup>1</sup> dargelegt, dafs für die Kraft, welche an der Sauerstoffelektrode in der GROVESchen Kette besteht, nur der Dissoziationsdruck des anwesenden Platinoxys maßgeblich ist, während der höhere Druck des Sauerstoffgases, den wir experimentell anwenden, wenn wir Sauerstoff von einer Atmosphäre zuleiten, ohne Wirkung auf die Kraft ist. Bei Erläuterung dieser Vorstellung habe ich unter anderem auf Seite 359 der angezogenen Arbeit gesagt, dafs die Messung der elektromotorischen Kraft und des Temperaturkoeffizienten nach der HELMHOLTZschen Formel auf die Wärmetönung der Bildung des Wassers auch dann führt, wenn die Dissoziationswärme des Platinoxys einen merklichen Betrag erreicht. Diese Bemerkung ist nicht zutreffend. Denn da der Dissoziationsdruck des Platinoxys sich mit der Temperatur ändert, wenn die Dissoziationswärme einen merklichen Betrag hat, so entspricht der Temperaturkoeffizient der Kette, den man experimentell findet, einer

$$A = RT \ln K_p - RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 51 (1906), 356.

Summe von zwei Gröſsen, nämlich einerseits der Kraftänderung, welche die Knallgaskette bei konstantem Drucke aller beteiligten Stoffe durch die Temperaturerhöhung erfährt und zweitens der Änderung, welche der wirksame Sauerstoffdruck, d. h. der Dissoziationsdruck des Platinoxids durch den Zuwachs der Temperatur erleidet. Dementsprechend setzt sich auch die Wärme, welche wir aus dem Temperaturkoeffizienten und aus der Kraft der Kette berechnen, aus der Bildungswärme des Wassers und der Dissoziationswärme des Platinoxids zusammen. Diese Verhältnisse sind ganz denen analog, welche es mit sich bringen, daß die Kraft der GROVESchen Kette in Verknüpfung mit ihrem Temperaturkoeffizienten nicht auf die Wärmetönung der Bildung gasförmigen, sondern flüssigen Wassers führt. Man übersieht den gesamten Zusammenhang am einfachsten, wenn man die VAN'T HOFFsche Formel für die Bildung von Wasserdampf aus den Elementen nach der Temperatur differenziert, nach dem man beide Seiten zuvor durch  $T$  dividiert hat:

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = R \frac{d \ln K_p}{dT} - R \frac{d \ln p_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} + R \frac{d \ln p_{\text{H}_2}}{dT} + R \frac{d \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}}{dT}.$$

Nun ist bekanntlich

$$R \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q'_p}{T^2},$$

wo  $Q'_p$  die Bildungswärme eines Moles Wasserdampf aus den Elementen bei konstantem Druck und  $T^\circ$  bedeutet. Bezeichnen wir ferner mit  $Q''$  die Bildungswärme eines Moles Wasserdampf aus flüssigem Wasser, mit  $Q'''$  die Zerfallswärme eines Hydrürs, welche ein Mol Wasserstoff abgibt, mit  $Q''''$  die Zerfallswärme eines Oxyds, welches ein halbes Mol Sauerstoff abgibt, so ist nach der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht

$$R \frac{d \ln p_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = - \frac{Q''}{T^2}$$

$$R \frac{d \ln p_{\text{H}_2}}{dT} = - \frac{Q'''}{T^2}$$

$$R \frac{d \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}}{dT} = - \frac{Q''''}{T^2}.$$

Setzen wir diese Werte auf der rechten Seite ein, während wir auf der linken Seite die Differentiation ausführen, so kommt



$$\frac{1}{T} \frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2} = - \frac{1}{T^2} (Q_p - Q'' + Q''' + Q''')$$

oder

$$A - T \frac{dA}{dT} = Q_p - Q'' + Q''' + Q''''.$$

Diese Formel würde eine Kette zeichnen in welcher für den wirksamen Wasserstoffdruck ein Hydrür, für den wirksamen Sauerstoffdruck ein Oxyd und für den wirksamen Wasserdampfdruck reines Wasser maßgeblich wäre.

Bleiben die Gasdrucke bei  $T + dT$  dieselben wie bei  $T$ , so verschwinden alle Glieder der rechten Seite bis auf das erste. Ändert sich bei der Erwärmung ausschließlich der Wasserdampfdruck, so geht die rechte Seite über in

$$Q_p - Q''.$$

D. h., in die Bildungswärme eines Moles Wasserdampf aus den Elementen minus der (negativen) Verdampfungswärme eines Moles Wasser also in die Bildungswärme eines Moles flüssigen Wassers aus den Elementen. Ändert sich auch der Sauerstoffdruck gemäß der von mir erläuterten Vorstellung, aber nicht der Wasserstoffdruck, so wird die rechte Seite

$$Q_p - Q'' + Q'''$$

also gleich der Bildungswärme eines Moles flüssigen Wassers plus der Zerfallswärme derjenigen Menge des maßgeblichen Platinoxys, welche ein halbes Mol Sauerstoff beim Zerfall in Freiheit setzt.

Diese Überlegungen bezüglich des Platinoxys gelten dann, wenn das Platin und Platinoxyd selbständige feste Phasen sind. Bilden die beiden eine feste Lösung, wie nach neueren Untersuchungen von L. WÖHLER, Karlsruhe<sup>1</sup> nahegelegen ist, so geht auch noch die Lösungswärme in die Betrachtung ein. Es erscheint dann möglich, daß durch die Dazwischenkunft des Lösungsvorganges der für die Kraft der Kette maßgebliche Dissoziationsdruck des Platinoxys trotz nicht unerheblicher Dissoziationswärme desselben praktisch bei Temperaturänderungen konstant bleibt. Man kann also auch ein Platinoxyd von erheblicher Bildungswärme im Sinne meiner Ausführungen an der Sauerstoffelektrode der GROVESchen

<sup>1</sup> Nach freundlicher Privatmitteilung von Prof. WÖHLER. Die bezügliche Untersuchung ist noch nicht publiziert.

Kette annehmen, aber man muß dann eine Hilfsvorstellung über die feste Lösung, die dasselbe mit Platin bildet, heranziehen, um zu begründen, daß sich aus dem Temperaturkoeffizienten und der Kraft der Kette die Bildungswärme des Wassers richtig berechnet. Ohne eine solche Hilfsvorstellung ist über den Schluss von NERNST und v. WARTENBERG nicht hinauszukommen, nach welchem die Dissoziationswärme des maßgeblichen Platinoxys eine geringe sein muß.

*Karlsruhe, Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1907.

## Revision des Atomgewichtes von Blei.

### I. Mitteilung: Die Analyse von Bleichlorid.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und JOHN HUNT WILSON.<sup>1</sup>

Obwohl Blei eines der bekanntesten Elemente ist, hat man seinem Atomgewicht bisher nur verhältnismäßig wenig Aufmerksamkeit geschenkt, so daß der jetzt allgemein angenommene Wert fast allein auf der Untersuchung von STAS basiert.<sup>2</sup> Von den älteren Untersuchungen über diese Konstante besitzen die von DÖBEREINER<sup>3</sup> und LONGCHAMPS<sup>4</sup> kaum mehr als historisches Interesse. Die ersten Zahlen, die auf Genauigkeit Anspruch machen können, rühren von BERZELIUS<sup>5</sup> her, welcher Werte zwischen 206.7 und 207.3 durch Reduktion von Bleioxyd im Wasserstoffstrom erhielt. BERZELIUS synthetisierte auch das Sulfat aus metallischem Blei, wobei er 207.0<sup>6</sup> fand. Kurz darauf unterwarf TURNER<sup>7</sup> das erste

<sup>1</sup> Aus den *Proc. Amer. Acad.* 45 (1907), Nr. 12 ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> Die früheren Untersuchungen über das Atomgewicht des Bleis sind sorgfältig zusammengestellt von CLARKE. *Smithsonian Miscellaneous Collections, Constants of Nature*. „A Recalculation of the Atomic Weights“ 1897.

Bei der Neuberechnung älterer Bestimmungen sind in dieser Mitteilung die folgenden Atomgewichte benutzt worden.

O = 16.000; Ag = 107.88; Cl = 35.46; N = 14.01; S = 32.07.

RICHARDS und WELLS, *Pub. Car. Inst.*, Nr. 28 (1905). — RICHARDS und FORBES, *Ebendas.*, Nr. 69 (1907), 47. — RICHARDS und JONES, *Ebendas.*, Nr. 69 S. 69; Report of International Committee on Atomic Weights, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 110.

<sup>3</sup> *Schweigg. Journ.* 17 (1816), 241.

<sup>4</sup> *Ann. chim. phys.* 34 (1827), 105.

<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* 19 (1830), 314.

<sup>6</sup> *Lehrbuch* (5. Aufl.), 3 (1845), 1187.

<sup>7</sup> *Phil. Trans.* 1833, 527.



von BERZELIUS angewendete Verfahren einer Kritik und führte die Unregelmäßigkeiten der Ergebnisse auf die Einwirkung des Bleioxyds auf das Silicat der Röhre bei der während der Reduktion benutzten Temperatur zurück. Durch Umwandlung des Metalles und des Oxyds in Sulfat leitete TURNER in einer sorgfältigen Untersuchung die Werte 207.0 und 207.6 ab und durch Umwandlung des Nitrats in Sulfat fand er 204.2. MARIGNAC<sup>1</sup> verwandelte metallisches Blei in das Chlorid durch Erhitzen im Chlorstrom und erhielt das Resultat 207.42. Sowohl MARIGNAC<sup>2</sup> wie DUMAS<sup>3</sup> analysierten Bleichlorid. MARIGNAC, welcher das Salz bei 200° trocknete, fand durch Titration gegen Silber das Atomgewicht des Bleis zu 206.81 und aus dem Verhältnis des Bleichlorids zu Silberchlorid 206.85. DUMAS zeigte bald darauf, daß Bleichlorid auch nach dem Trocknen bei 250° Feuchtigkeit zurückhält und etwas basisch ist, und bei einer Analyse, bei der er die Korrekturen für diese Fehlerquellen anbrachte, fand er den etwas höheren Wert 207.07, wie zu erwarten war. Den Chloridanalysen der älteren Forscher muß man jedoch immer mißtrauen, weil sie die sehr beträchtliche Löslichkeit des Silberchlorids, wodurch zu niedrige Resultate erzielt werden, nicht berücksichtigten.

STAS Untersuchung über die Synthese von Bleinitrat und Sulfat aus dem Metall ist ohne Zweifel die genaueste Untersuchung über diesen Gegenstand, obwohl eine sorgfältige Betrachtung dieser Arbeit kleinere Mängel enthüllt, von denen er manche selbst erkannt hat. Das metallische Blei, welches bei dieser Synthese zur Verwendung kam, war zum Schluß unter Kaliumcyanid geschmolzen worden. Ob bei dieser Behandlungsweise in das Metall Verunreinigungen eingeführt werden oder nicht, ist nicht sicher. STAS selbst vermutete die Gegenwart von Alkalien im Metall. Da das Nitrat nicht oberhalb 150° getrocknet werden konnte, so enthielt es ohne Zweifel Feuchtigkeit, worauf STAS selbst aufmerksam macht. Das Sulfat wurde hergestellt durch Behandlung des Bleinitrats, welches sich bei der Nitratsynthese ergab, mit Schwefelsäure. Zum Schluß wurde das Sulfat bei heller Rotglut getrocknet und war demnach wahrscheinlich fast oder vollständig frei von Feuchtigkeit, obwohl es Spuren von Bleioxyd enthalten haben kann, die vom okkludierten Nitrat herrührten, sowie auch Schwefelsäure. Die

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 59 (1846), 289.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* 74 (1858), 218.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* 113 (1860), 35.

meisten dieser wahrscheinlichen Fehler müssen dazu beitragen, das beobachtete Atomgewicht zu erniedrigen, so daß STAS Wert aus der Reihe der Nitratsynthesen 206.81 und der aus der Sulfatreihe 206.92 als Minimalwerte zu betrachten sind. Beim Lesen des STASschen Berichtes über seine Untersuchung über das Blei erhält man unbedingt den Eindruck, daß der Verfasser von dem Ergebnis seiner Arbeit nicht ganz befriedigt war. — Zu erwähnen ist auch noch die Untersuchung von ANDERSON und SVANBERG<sup>1</sup> über die Umwandlung von Bleinitrat in Bleioxyd, obwohl die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Atomgewichtes von Stickstoff benutzt werden sollte; ihre Werte führten zu der Zahl 207.37.

Die Widersprüche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen dienen nur dazu, die Notwendigkeit einer Neubestimmung des fraglichen Wertes hervorzuheben, und in dieser Absicht wurde die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene Untersuchung unternommen.

Beim Suchen nach einer geeigneten Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes von Blei ergab sich kein weiterer aussichtsreicher Angriffspunkt, als die bereits für diesen Zweck früher verwendeten Verfahren. Bei einem Element mit so hohem Atomgewicht wie Blei müssen bei jeder Methode, bei der die eine Verbindung in eine andere verwandelt wird, die Fehler, welche bei Elementen mit kleinem Atomgewicht ohne Bedeutung wären, in unerwünschtem Maße vergrößert werden. Außerdem war bei der folgenden Untersuchung die Reduktion des Chlorids und Oxyds in Wasserstoff hinreichend weit durchgeführt worden, um erkennen zu lassen, daß eine vollständige Reduktion irgendeiner Verbindung nur mit sehr großer Schwierigkeit durchführbar, wenn nicht vollständig unmöglich ist, ohne daß durch Sublimation aus dem Behälter Material verloren geht, abgesehen von der Tatsache, daß alles Gefäßmaterial entweder von dem geschmolzenen Salz oder von dem reduzierten Blei angegriffen wird. Die Entfernung der Feuchtigkeit aus Bleinitrat oder Bleisulfat ohne Zersetzung des Salzes schien gleichfalls ein Hindernis bei der Anwendung dieser Stoffe zu sein. Schließlich wurde trotz der geringen Löslichkeit des Bleichlorids die Bestimmung des Chlors in diesem Salz durch Fällung mit Silbernitrat gewählt, da dies Verfahren am wenigsten Schwierigkeiten zu bieten schien. Zunächst nämlich kann die Bestimmung

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 9 (1843), 254.



eines Halogens mit großer Genauigkeit bewirkt werden, zweitens ist die Entfernung der Feuchtigkeit aus dem Bleichlorid leicht ausführbar, da das Salz in einem Plattingefäß in Chlorwasserstoff geschmolzen werden kann, ohne daß das Platin angegriffen wird, und ohne, daß basische Salze entstehen. Drittens enthält Silberchlorid, welches aus einer verdünnten Lösung von Bleichlorid durch Silbernitrat gefällt ist, keine irgendwie auffindbaren Mengen vom Bleisalz.

### Reinigung der Materialien.

**Wasser.** Alles bei der Reinigung oder bei den Analysen verwendete Wasser war zweimal destilliert, einmal aus einer alkalischen Permanganatlösung und einmal aus sehr verdünnter Schwefelsäure. Bei beiden Destillationen kamen Zinnkühler zur Verwendung und Gummi- und Korkverbindungen waren vermieden. Im allgemeinen benutzten wir Vorlagen von Jenaer Glas, in bestimmten Fällen jedoch sammelten wir das Wasser in Platin- oder Quarzgefäßen.

**Chlorwasserstoffsäure.** Käufliche chemisch reine Chlorwasserstoffsäure wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit einem Quarzkühler destilliert, wobei nur die mittlere Fraktion aufgesammelt wurde.

**Salpetersäure.** Die Salpetersäure wurde mit einem Platin-kühler destilliert, bis sie von Chlor frei war. Dieses Ziel wurde stets nach 2 Destillationen erreicht, wenn das erste Drittel jedes Destillates nicht benutzt wurde.

**Silber.** Das reine Silber erhielten wir nach Verfahren, die bereits vielfach in diesem Laboratorium benutzt worden sind. Das Silbernitrat wurde in sehr viel Wasser gelöst und das Silber mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen und mit alkalischer Invertzuckerlösung reduziert. Nach dem Auswaschen wurde das reduzierte Silber getrocknet und auf Holzkohle in der Flamme einer sauberen Gebläselampe geschmolzen. Nachdem die Metallstücke durch Abreiben mit Sand und Behandlung mit Salpetersäure gesäubert waren, wurden sie in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst und das Silber wieder mit Ammoniumformiat gefällt.<sup>1</sup> Dieses Silber wurde gewaschen und in der Flamme einer Gebläselampe auf einem Tiegel von reinstem Kalk geschmolzen. Die Metallstücke reinigten wir wie vorher und

<sup>1</sup> RICHARDS und WELLS, *Publ. Car. Inst.* Nr. 28 (1905), 19.



elektrolisierten ihre Lösung sodann.<sup>1</sup> Schliesslich wurden die elektrolytisch erhaltenen Krystalle auf einem Schiffchen von reinstem Kalk in einem Porzellanrohr in reinem elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff<sup>2</sup> geschmolzen.

Die Silberbarren schnitten wir mit einer feinen Stahlsäge in Stücke, ätzten diese mit Salpetersäure, bis sie frei von Eisen waren, wuschen, trockneten und erhitzen sie im Vakuum auf 400° C. Das Silber wurde in einem Exsiccator mit festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt.

Bleichlorid. Es wurden 3 Proben Bleichlorid aus zwei ganz verschiedenen Quellen benutzt. Die Probe A wurde hergestellt aus metallischem Blei. Zu diesem Zwecke lösten wir Handelsblei in verdünnter Salpetersäure und fällten die Lösung nach der Filtration mit einem geringen Überschuss von Schwefelsäure. Das Bleisulfat suspendierten wir nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser und behandelten dann die Suspension mit Schwefelwasserstoff, bis das Sulfat fast vollständig in Sulfid verwandelt war. Sodann wuschen wir das Sulfid mit Wasser aus, lösten es in heisser verdünnter Salpetersäure, und befreiten die Lösung von Schwefel und unverändertem Sulfat durch Filtration. Das so erhaltene Nitrat krystallisierten wir zweimal um, lösten es in Wasser und fällten es in Glasgefässen mit einem geringen Überschuss von Chlorwasserstoffsäure. Das Chlorid wurde mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem Wasser achtmal umkrystallisiert, und zwar fanden die letzten 5 Krystallisationen vollständig in Platingefässen statt unter jedesmaligem Trocknen der Krystalle in der Zentrifuge. Bei der Krystallisation des Bleichlorids wurde nicht die ganze Probe auf einmal gelöst, sondern es wurde dieselbe Mutterlauge verwendet, um verschiedene Teile des ursprünglichen Salzes in Lösung zu bringen. Es ist nicht erforderlich zu sagen, dass das Chlorid nicht mit den Verbrennungsprodukten von Leuchtgas in Berührung kam, damit nicht Bleisulfat gebildet werden konnte.

Die Probe B war aus käuflichem Bleinitrat bereitet; dies Salz wurde gelöst und aus verdünnter Salpetersäure krystallisiert, und zwar einmal in Glas und sechsmal in Platingefässen unter Trocknung in der Zentrifuge. Hierauf wurde Chlorwasserstoffsäure in eine grosse Quarzschale destilliert und die Lösung des Nitrats langsam unter dauerndem Rühren mit einem Quarzstab hineingegossen. Das

<sup>1</sup> ABRAHAM, *Journ. Chem. Soc. Proc.* 1892, 660.

<sup>2</sup> BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 39 (1903), 249.

Chlorid wurde von dem Königswasser soweit wie möglich durch Waschen mit kaltem Wasser befreit und einmal aus wässriger Lösung in Quarzschalen umkrystallisiert zur Entfernung der letzten Spuren des Königswassers. Schliesslich wurde das Salz dreimal aus Platin krystallisiert.

Man konnte mit einigem Recht erwarten, dass diese beiden Proben von hohem Reinheitsgrade wären. Nichtsdestoweniger wurde das Salz beim Erhitzen im Chlorwasserstoff etwas dunkel und beim Lösen des geschmolzenen Salzes in Wasser verblieb ein etwas dunkler Rückstand. Obwohl wir bei einigen vorläufigen Versuchen damit begonnen hatten, diesen Rückstand durch Filtration und Glühen zu bestimmen, ergab sich doch in der Folge, dass auch kleine Papierfilter merkliche Mengen von Bleiverbindungen aus einer Lösung des Chlorids adsorbieren, welche nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden können. 3 bis 13 Hundertstel Milligramm Rückstand wurden bei verschiedenen blinden Versuchen erhalten, als Filter, durch welche  $\frac{1}{2}$  % ige Lösung von Bleichlorid filtriert war, nach sehr sorgfältigem Auswaschen verbrannt wurden.

Um die Unsicherheit dieser Korrektur zu vermeiden, wurden weitere Versuche gemacht, eine Probe des Salzes zu erhalten, die nach dem Schmelzen in Wasser vollkommen klar löslich war, so dass sich die Filtration erübrigte. Zu diesem Zwecke wurde eine beträchtliche Menge der Probe A in einem grossen Platinschiffchen in Chlorwasserstoff geschmolzen. Die Schmelze pulverten wir in einem Achatmörser, lösten sie in einem Platingefäss in Wasser und befreiten die Lösung von dem Rückstande durch Filtration durch ein dünnes Filter in einem Platintrichter, wobei das Filtrat in eine Platinschale lief, wo die Krystallisation erfolgte. Diese Probe wurde noch zweimal unter Trocknung in der Zentrifuge umkrystallisiert. Trotz dieser drastischen Behandlungsweise, der das Material unterworfen worden war, zeigte sich beim Schmelzen im Chlorwasserstoff dieselbe Dunkelfärbung wie vorher und es trat derselbe Rückstand auf. Der Verdacht, dass die Schwierigkeit zurückzuführen wäre auf eine Auflösung des Filterpapieres durch die Lösung des Salzes,<sup>1</sup> führte zu einem zweiten wirksameren Versuch durch Krystallisation aus chlorwasserstoffsaurer Lösung im Platingefäss. Es erwies sich als möglich, auf diese Weise ein Präparat herzustellen, welches sich

<sup>1</sup> Herr P. B. GOODE hat neuerdings in diesem Laboratorium eine ähnliche Schwierigkeit bei den Chloriden der alkalischen Erden gefunden. *Proc. Amer. Acad.* 42, 24.

beim Erhitzen nicht dunkel färbte und auch nach dem Schmelzen durchaus keinen Rückstand beim Lösen in Wasser ergab. Teile von Probe A und Probe B wurden so noch dreimal umkrystallisiert. Da diese beiden Materialproben übereinstimmende Werte ergaben, wurden für zwei der Endversuche Teile dieser beiden Proben miteinander gemischt und dann noch weitere dreimal umkrystallisiert. Diese letztere Probe wurde als C bezeichnet.

#### Analysen-Methode.

Das in einem gewogenen Platinschiffchen enthaltene Bleichlorid wurde zuerst in einem Strom von reinem, trockenen Chlorwasserstoffgas erhitzt. Dies Gas stellten wir her durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, sodann wuschen wir es durch gesättigte Chlorwasserstofflösung und leiteten es durch 5 Türme, welche mit Perlen gefüllt waren, auf denen sich frisch ausgekochte, konzentrierte Schwefelsäure befand, um es auf diese Weise zu trocknen. Es ist bereits früher gezeigt worden, daß Phosphorpentoxyd für diesen Zweck nicht zu verwenden ist.<sup>1</sup> Nach dem Abkühlen des Salzes wurde der Chlorwasserstoff durch trockenen Stickstoff verdrängt und dieser wieder durch trockene Luft ersetzt. Den Stickstoff stellten wir her durch Überleiten von mit Ammoniak beladener Luft über rotglühende Rollen von Kupfergaze, wobei das überschüssige Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure absorbiert wurde. Das Gas ging sodann über Perlen, die mit verdünnter Silbernitratlösung befeuchtet waren, und hierauf über festes Kaliumhydroxyd zur Entfernung von Schwefelverbindungen und Kohlendioxyd. Schließlich erfolgte die Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Die Luft wurde in ähnlicher Weise gereinigt und getrocknet. Der zur Erzeugung des Chlorwasserstoffgases und zur Reinigung dieses Gases und des Stickstoffes dienende Apparat war vollständig aus Glas mit eingeschliffenen Verbindungen hergestellt.

Das Platinschiffchen mit dem geschmolzenen Chlorid wurde sodann, ohne mit feuchter Luft in Berührung zu kommen, in ein Wägegläschen übergeführt, mit Hilfe des Füllapparates, der zu diesem Zweck bei vielen Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium verwendet worden ist. Nachdem das Wägegläschen eine Zeitlang im Exsiccator im Wageraum gestanden hatte, wurde es

<sup>1</sup> BAXTER und HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 779.



gewogen. Bei den meisten Analysen wurde das Bleichlorid aus dem Schiffchen durch längeres Erhitzen mit siedendem Wasser im Jenaer Glaskolben in Lösung gebracht. Bei den zwei letzten Analysen wurde die Lösung, um festzustellen, daß durch die Löslichkeit des Glases kein Fehler eingeführt ward, in einer grossen Platinretorte bereitet und erst nach dem Abkühlen in den Fällungskolben übergeführt.

Hierauf wurde fast genau die erforderliche Menge von reinem Silber ausgewogen, in frisch destillierter Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, gelöst, und zwar in einem Kolben, der zur Vermeidung von Verlusten durch Spritzen mit einem aufgesetzten Kugelrohr versehen war. Nach dem Auflösen des Silbers wurde ein gleiches Volumen Wasser hinzugefügt und die nitrosen Dämpfe durch schwaches Erhitzen entfernt. Die Lösung verdünnten wir dann weiter, bis ihre Konzentration nur noch etwa 1% war und fügten sie sodann unter dauerndem Rühren zu der Bleichloridlösung im Fällungskolben hinzu. Fällung und weitere Behandlung des Silberchlorids wurden in einem mit rotem Licht beleuchteten Raume ausgeführt. Der Kolben wurde einige Male umgeschüttelt und blieb dann mehrere Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen, bis die obenstehende Flüssigkeit klar geworden war.

Sodann wurden je 30 ccm der Lösung herausgenommen und mit  $\frac{1}{100}$ -Normalsilbernitratlösung und -Natriumchloridlösung im Nephelometer<sup>1</sup> auf Überschufs an Chlor oder Silber geprüft; hierauf wurde, falls erforderlich, Normalsilbernitratlösung oder Normalnatriumchloridlösung hinzugefügt, und das Schütteln und Prüfen wiederholt, bis die Mengen von Silber und Chlorid einander äquivalent waren. Die zur Prüfung benutzten Lösungen kamen immer wieder in den Kolben zurück, da sie merkliche Mengen von Silberchlorid enthielten, und die Gewichte des schliesslich erhaltenen Silberchlorids wurden mit Rücksicht auf die so eingeführten Mengen korrigiert. Überdies wurde, wenn sich ein Überschufs an Silber ergab, eine negative Korrektur für die äquivalente Menge des Silberchlorids erforderlich.

Nachdem der genaue Endpunkt erreicht war, wurden ungefähr  $\frac{2}{10}$  g Silbernitrat im Überschufs zur Flüssigkeit hinzugefügt, um das gelöste Silberchlorid auszufällen, worauf der Kolben wieder geschüttelt wurde und so lange stehen blieb, bis die Lösung voll-

<sup>1</sup> RICHARDS und WELLS, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 235; 35 (1906), 510.

kommen klar war. Das Silberchlorid wurde gewaschen, und zwar zuerst verschiedene Male mit einer sehr verdünnten Silbernitratlösung, die  $\frac{4}{100}$  g im Liter enthielt, und dann 8mal mit reinem Wasser. Es wurde hierauf in einen Goochtiiegel übergeführt und mehrere Stunden in einem elektrischen Ofen getrocknet, wobei die Temperatur allmählich auf  $180^{\circ}$  gesteigert wurde. Hierauf wurde es in einem Exsiccator abgekühlt und gewogen. In jedem Falle wurde die vom Niederschlage zurückgehaltene Feuchtigkeit durch Schmelzen in einem kleinen Porzellantiegel bestimmt. Das im Filtrat und den Waschwässern aufgelöste Silberchlorid ermittelten wir durch Vergleich mit Normallösungen im Nephelometer in der bekannten Weise. Es wurde dafür Sorge getragen, die beiden Röhren in genau derselben Weise zu behandeln, und die Endablesungen fanden nur statt, wenn das Verhältnis konstant geworden war. Bevor wir jedoch die Prüfungen im Nephelometer ausführten, wurden das Filtrat und die Waschwässer durch ein sehr kleines Filter filtriert, um eine kleine Menge von Asbestfasern, die sich mechanisch vom Goochtiiegel losgelöst haben konnten, zu sammeln. Das Filter wurde geglüht und gewogen, und die Asche mit einem Tropfen Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure behandelt, um etwa reduziertes Silber in Chlorid umzuwandeln. Um festzustellen, ob Blei- oder Silbernitrat merklich von dem Filtrierpapier adsorbiert wurden, ließen wir eine Lösung von Bleinitrat, Silbernitrat und Salpetersäure von der Konzentration dieser Filtrate durch mehrere kleine Papierfilter laufen, welche dann sorgfältig ausgewaschen wurden. In 4 Fällen fanden sich so nach Einäscherung des Papiers  $-0.00001$ ,  $+0.00002$ ,  $+0.00003$  und  $+0.00001$  g Rückstand, abgesehen von der Asche. Diese Korrektur ist so klein, daß sie bei den Berechnungen vernachlässigt werden konnte. Bei allen Analysen hielt sich das Platinschiffchen ausgezeichnet, so daß der Gewichtsverlust nie auf mehr als einige Hundertstel mg anstieg.

Die verwendete Wage war eine kurzarmige Trömnnerwage, die noch leicht auf  $\frac{1}{50}$  mg reagierte. Die goldplattierten Messinggewichte wurden sorgfältig bis auf  $\frac{1}{100}$  mg geeicht.

Alle Wägungen erfolgten durch Substitution mit Taragefäßen, die den zu wägenden Gefäßen nach Möglichkeit gleich waren.

Vakuumkorrekturen. Die Werte für die Dichte von Bleichlorid schwanken nach den verschiedenen Beobachtern zwischen 5.78 und 5.805.<sup>1</sup> Das Mittel der genaueren Bestimmungen beträgt

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen.

5.80. Hieraus ergibt sich eine Vakuumkorrektur von  $+0.000062$  für jedes scheinbare Gramm Bleichlorid, wenn man die Dichte der Gewichtsstücke zu 8.3 annimmt. Die anderen Vakuumkorrekturen betrugen für Silberchlorid  $+0.000071$  und für Silber  $-0.000031$ .

### Das Atomgewicht von Blei.

#### Reihe I. $\text{PbCl}_2 : 2 \text{Ag}$ .

$\text{Ag} = 107.930$

$\text{Cl} = 35.473$

Nr. der Analyse	Probe von $\text{PbCl}_2$	Gew. des $\text{PbCl}_2$ im Vakuum in g	Gew. des Ag im Vakuum in g	Gew. d. zugesetzt. oder abgezog. Ag in g	Korr. Gew. des Ag in g	Atomgewicht des Pb
1	A	4.67691	3.63061	-0.00074	3.62987	207.179
2	A	3.67705	2.85375	0.00000	2.85375	207.189
3	A	4.14110	3.21388	+0.00020	3.21408	207.173
4	A	4.56988	3.54672	0.00000	3.54672	207.185
5	B	5.12287	3.97596	-0.00028	3.97568	207.201
6	B	3.85844	2.99456	0.00000	2.99456	207.186
7	B	4.67244	3.62628	0.00000	3.62628	207.189
8	C	3.10317	2.40837	0.00000	2.40837	207.188
9	C	4.29613	3.33427	-0.00020	3.33407	207.202

Mittel: 207.188

#### Reihe II. $\text{PbCl}_2 : 2 \text{AgCl}$ .

Nr. der Analyse	Probe von $\text{PbCl}_2$	Gewicht des $\text{PbCl}_2$ im Vakuum in g	Gewicht des $\text{AgCl}$ im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in g	Gewicht des Asbests in g	Gewicht des $\text{AgCl}$ des Waschwass.	Korr. Gew. des $\text{AgCl}$ in g	Atomgewicht des Pb
10	A	4.67691	4.82148	0.00100	0.00021	0.00204	4.82273	207.188
11	A	4.14110	4.26848	0.00020	0.00008	0.00180	4.27016	207.192
12	B	5.12287	5.28116	0.00054	0.00013	0.00197	5.28272	207.181
13	B	3.85844	3.97759	0.00035	0.00033	0.00192	3.97949	207.136
14	C	3.10317	3.19751	0.00045	0.00014	0.00189	3.19909	207.261
15	C	4.29613	4.42730	0.00020	0.00004	0.00268	4.42982	207.204

Mittel: 207.193

Mittel, ohne die am wenigsten befriedigenden Analysen 13 u. 14: 207.191

Mittel von Reihe I u. II: 207.190

Alle Analysen, die mit Erfolg zu Ende geführt waren, sind in der vorstehenden Tabelle aufgeführt.

Die nahe Übereinstimmung der Mittelwerte der beiden Reihen ist ein strenger Beweis, daß konstante Fehler, wie Okklusion, die Er-



gebnisse nicht beeinflussen. Überdies ergaben im ganzen 19.55663 g Silber 25.98401 g Silberchlorid, woraus sich das Verhältnis von Silber zu Silberchlorid zu 132.865 ergibt, ein Wert, der mit dem von RICHARDS und WELLS<sup>1</sup> erhaltenen (132.867) genau übereinstimmt. Außerdem geben die verschiedenen Proben A, B und C alle im wesentlichen dieselben Resultate.

Es scheint demnach, daß unter Annahme des Atomgewichtes von Silber zu 107.93 (O = 16.000) das Atomgewicht des Bleis 207.19 wird, was fast  $\frac{3}{10}$  einer Einheit höher ist, als der jetzt gebräuchliche Wert. Wenn das Atomgewicht des Silbers zu 107.88 angenommen wird, was wahrscheinlich der Wahrheit näher kommt als 107.93, so würde Blei 207.09 werden, eine Zahl, die noch viel höher ist, als der sich aus STAS' Synthesen ergebende Wert, wie zu erwarten war.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für die Beihilfe bei der Ausführung dieser Untersuchung zu großem Danke verpflichtet, und ebenso Dr. WOLCOTT GIBBS und dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele der notwendigen Platingefäße.

<sup>1</sup> l. c.

*Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College, 18. Okt. 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut  
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

LXI.

**Über die Legierungen des Calciums mit Zink, Cadmium,  
Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer.**

Von

L. DOŃSKI.

Mit 8 Figuren im Text.

Die Legierungen des Calciums sind auf Grund von Abkühlungskurven noch nicht untersucht worden. Dafs dies Metall bisher noch nicht Gegenstand der thermischen Analyse war, ist dem Umstande zuzuschreiben, dafs erst in der letzten Zeit das Calcium in ziemlich reinem Zustande und in gröfseren Mengen auf elektrolytischem Wege hergestellt wird. Ausserdem ist Calcium im höchsten Grade reaktionsfähig und greift die Schmelzgefäfsse stark an, wodurch die Untersuchung der Calciumlegierungen ausserordentlich erschwert wird.

Auf indirektem Wege wurden die Legierungen des Calciums schon in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts hergestellt.

CARON<sup>1</sup> erhielt reines Calcium, indem er ein Gemenge von 3 Teilen geschmolzenen und gepulverten Chlorcalciums mit 4 Teilen destillierten Zinks und 1 Teil Natrium in Stücken eine Viertelstunde auf Rotglut erhitzte. Im Tiegel blieb eine Legierung von Zink mit etwa 10—15% Calcium zurück. Bei hoher Temperatur entweicht das Zink aus der Legierung und läfst reines Calcium zurück.

F. H. NORTON und E. TWITCHELL<sup>2</sup> versuchten eine Zinkcalciumlegierung nach der Methode von CARON herzustellen, erhielten aber im günstigsten Falle Legierungen, welche nur 6—7% Calcium enthielten.

Diese Forscher fanden, dafs diese Menge von Calcium schon hinreicht, um den Schmelzpunkt von Zink auf 640° zu erhöhen.

<sup>1</sup> H. CARON, *Lieb. Ann.* **115** (1860), 355.

<sup>2</sup> On the alloys of calcium and zinc. *Am. Chem. Journ.* **10** (1888), 70.

Sie versuchten auch calciumreichere Legierungen zu gewinnen, indem sie die an Calcium ärmeren Legierungen im Wasserstoffstrome erhitzten. Aber diese Versuche ergaben das Resultat, dafs der Rückstand eine schwammige Beschaffenheit annahm und sich bei der Berührung mit atmosphärischer Luft sofort oxydierte.

G. VOM RATH<sup>1</sup> beschrieb eine nach der Methode von CARON hergestellte Verbindung des Zinks mit Calcium. Bei grossem Überschufs von Zink entstand eine eigentümlich krystallinische Masse, welche parallel nebeneinander geordnete, zu Platten verbundene Quadratoktaeder enthielt. Die Analyse dieser Krystalle ergab, dafs sie aus 95.11% Zink und 4.90% Calcium bestanden, was der Formel  $\text{CaZn}_{12}$  entspricht.

MOISSAN<sup>2</sup> untersuchte die Eigenschaften des Calciums und fand, dafs Calcium und Zink eine spröde Legierung bilden.

Da Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäuregas und Kohlenoxyd von erhitztem Calcium absorbiert werden, so wurde zuerst das Zink in einem Rohr aus Jenenser Glas geschmolzen, bis auf 650° erhitzt und dann in das Zink das Calcium in kleinen Stücken eingetragen, um das Freiwerden von allzu grossen Wärmemengen zu vermeiden.

Das Rohr wird von den calciumarmen Legierungen (bis ca. 30% Ca) sehr wenig angegriffen; aber bei gröfserem Gehalte an Calcium greift die Schmelze das Glas stark an, wobei sich auf dem Glase eine schwarze Schicht bildet, welche an der Legierung und dem Glase fest haftet.

Die Schmelze wurde während der Abkühlung bis zum Beginn der Krystallisation mit einem Glasrührer aus Jenenser Glas gerührt. Wenn man den Rührer mit der anhaftenden Schmelze bis fast zur Öffnung des Rohres hob, so entzündete sich die Schmelze und brannte mit grünlicher Flamme.

Das Calcium war mir in dankenswerter Weise von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld zur Verfügung gestellt.

Die Analyse dieses Calciums ergab:

99.17% Ca,  
0.55% Al und Fe,  
0.28%  $\text{SiO}_2$ .

<sup>1</sup> Über eine neue krystallisierte Legierung des Zinks und Calciums, *Pogg. Ann.* 136 (1869), 434.

<sup>2</sup> Propriétés du calcium, *Compt. rend.* 127 (1898).



Das Metall wurde gut von dem an der Oberfläche gebildeten Kalk gereinigt und unter Paraffinöl aufbewahrt. Die frisch präparierte Oberfläche des Calciums ist silberweiß, aber sie wird an der Luft schnell gelblich und hat dann eine dem Glockenmetalle ähnliche Farbe.

Die Oberfläche des Calciums blieb unter Paraffinöl einige Zeit blank, aber nach mehreren Tagen bedeckte sie sich mit einer dünnen dunklen Schicht.

Vor dem Abwiegen wurde das Calcium in Äther gereinigt und dann in ein tariertes Gefäß gebracht, welches ebenfalls mit Paraffinöl gefüllt war.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurden je 6 ccm Schmelze hergestellt, da aber in calciumreichen Legierungen die Zeitdauer der thermischen Effekte erheblich abnimmt, so wurden von 40% Calcium an die Abkühlungskurven mit größeren Mengen, ca. 10 ccm, wiederholt.

Zur Verlangsamung der Abkühlung wurde das Glasrohr in ein unten geschlossenes Eisenrohr von 50 mm Durchmesser gestellt und der Zwischenraum mit Sand ausgefüllt.

Die Schmelzen wurden bis 800° erhitzt; dann liefs ich sie unter gleichen äusseren Bedingungen abkühlen und notierte von 10 zu 10 Sekunden die Temperatur. Aus diesen Beobachtungen wurden Abkühlungskurven konstruiert, denen die in Tabelle 1 verzeichneten Punkte entnommen sind.

Stellt man die erhaltenen Daten auf der Konzentrations-Temperaturebene dar, so erhält man das Zustandsdiagramm der Calcium-Zinklegierungen.

### Das Zustandsdiagramm.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von 3—6% Calcium findet man deutlich ausgeprägte Knicke zwischen 677 und 717°. Die calciumärmeren Legierungen sind nicht untersucht worden, weil die Legierungen von 3—6% Calcium die Krystallisation mit einem Haltepunkte abschliessen, welcher bei dem Schmelzpunkte des reinen Zinks liegt.

Die Verbindung  $\text{CaZn}_{10}$  scheidet sich aus ihrer Schmelze und den an der Verbindung reichen Schmelzen erst nach einer Unterkühlung bis zu 16° aus.

Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aus folgendem:

Tabelle 1.  
Calcium-Zinklegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temp. des Beginnes d. Krystallisat.	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt		Dritter Haltepunkt	
Gew.-%	At.-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	420°		13.0'				
2.8	4.5	677	417°	5.8				
3.5	5.6	698	420	4.2				
4.9	7.8	710	418	1.4				
5.7	9.0	717		7.5				
CaZn <sub>10</sub> . Der Formel entspricht 5.78 % Ca.								
7.4	11.6	710	680	3.0				
9.9	15.2	690	679	6.0				
12.8	19.3	680		9.1				
CaZn <sub>4</sub> . Der Formel entspricht 13.29 % Ca.								
13.3	20.1	677	625	1.0				
14.9	22.2	666	631	3.7				
15.9	23.6	645	632	6.6				
16.8	24.8	642	632	9.0				
18.5	27.0	652	633	8.8				
20.4	29.5	665	633	6.0				
28.1	38.9	685	643	3.0				
29.1	40.1	688		6.5				
Ca <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> . Der Formel entspricht 29.02 % Ca.								
29.2	40.3	686						
32.8	43.1	668	429	1.4	405°	1.2'		
37.9	49.8	646	428	1.2	405	2.0		
43.6	55.8	577	431	1.1	409	4.6		
47.7	59.8	—	434	1.0	413	7.0		
48.7	60.8	469	433	0.9	413	7.1		
51.7	63.6	440			416	7.6	383°	0.5'
52.7	64.5	431			414	7.7		
56.6	68.1	—			415	9.8		
57.7	69.0	—			417	7.6	381	0.7
60.5	71.5	—			410	5.8	378	2.0
61.8	72.5	—			417	5.6	385	3.6
67.8	77.4	—			417	5.0	387	4.2
69.9	79.1	—			416	4.0	389	7.0
Ca <sub>4</sub> Zn. Der Formel entspricht 71.03 % Ca.								
71.8	80.6	—			415	2.5	389	5.0
74.8	82.9	524			417	2.0	387	2.0
79.5	85.9	573					390	1.5
84.9	90.2	633			415	1.0	386	1.0
95.0	96.8	743						

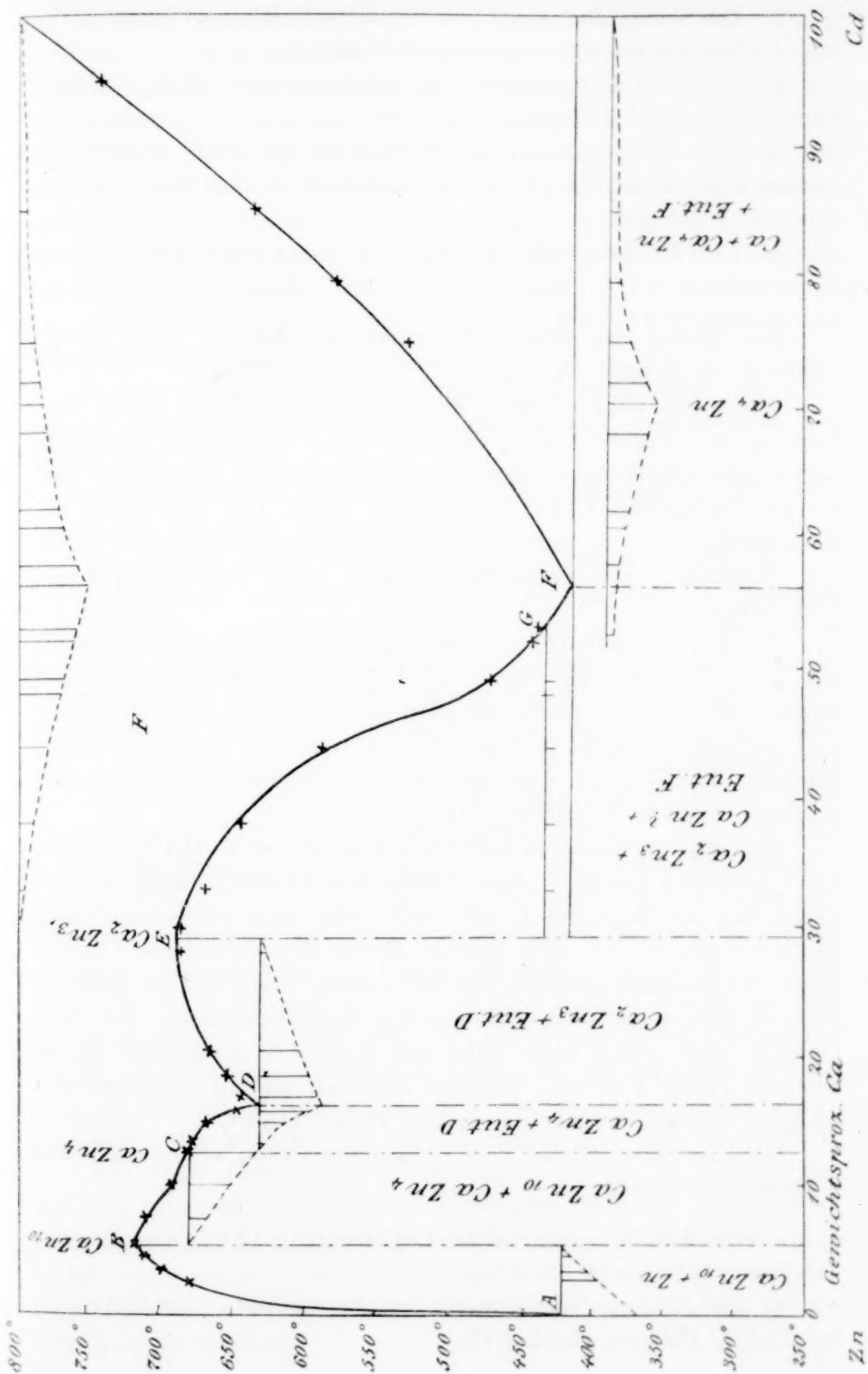


Fig. 1.



1. Die Schmelzkurve hat bei der Konzentration zwischen 4.9% und 7.4% Calcium ein ausgeprägtes Maximum.

2. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 5.7% Calcium besitzt nur einen Haltepunkt bei 717°.

3. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 420° nimmt von reinem Zink allmählich ab und verschwindet bei der Konzentration von 5.5% Calcium.

4. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 680° wird bei der Konzentration 5.2% Calcium gleich Null.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen beträgt etwa 5.5%, während der Formel  $\text{CaZn}_{10}$  5.7% Calcium entspricht.

Wie schon oben erwähnt, wurde von G. VOM RATH dieser Verbindung die Formel  $\text{CaZn}_{12}$  zugeschrieben. Da G. VOM RATH sich zuerst eine Legierung herstellte, welche erheblich zinkreicher war, als die Verbindung  $\text{CaZn}_{10}$ , und dann einen Teil des Zinks abdestillierte, so ist es wahrscheinlich, daß sein Konglomerat außer den Krystallen der Verbindung  $\text{CaZn}_{10}$  noch ein wenig freies Zink enthielt.

Die mit verdünnter Salpetersäure geätzte Oberfläche des Regulus mit 5.7% Calcium zeigt bei mikroskopischer Untersuchung große, durch feine Linien voneinander getrennte Polygone. Bei kleinerem und größerem Gehalte an Calcium sieht man die Krystalle  $\text{CaZn}_{10}$  einerseits umgeben von sekundär ausgeschiedenem Zink, andererseits umgeben von den Krystallen  $\text{CaZn}_4$ .

Bei 680° krystallisiert aus den Schmelzen von 6—13% Calcium die Verbindung  $\text{CaZn}_4$ . Diese Verbindung schmilzt entweder ohne Zersetzung zur Schmelze C, oder hinterläßt beim Schmelzen neben der Schmelze C eine sehr geringe Menge der Verbindung  $\text{CaZn}_{10}$ . Wenn die Zusammensetzung der Verbindung genau auf den Punkt C fällt, so tritt erster Fall ein, wenn die Zusammensetzung der Verbindung aber etwas nach links vom Punkte C verschoben ist, so tritt der zweite Fall ein. Es kann natürlich nie mit Sicherheit entschieden werden, welcher der beiden Fälle vorliegt.

Die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{CaZn}_4$  ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 12.8% Calcium hat nur einen Haltepunkt bei 680°.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 633° wird bei 12.5% Calcium gleich Null.

3. Auf den Schliffflächen der Reguli von 16.8 bis 12.8% Calcium sieht man unter dem Mikroskop Polygone mit abgerundeten Ecken, umgeben von sekundärem Eutektikum. Bei 12.8% Ca ist das Eutektikum verschwunden.

Von *D* an steigt die Schmelzkurve wieder bis *E*. In diesem Gebiete scheidet sich eine neue Verbindung aus, deren Zusammensetzung in folgender Weise bestimmt wurde:

1. Die Schmelzkurve hat zwischen 28.1 und 29.2% Calcium ein deutliches Maximum.

2. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 29.1% Calcium hat nur einen Haltepunkt bei 688°.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 633° nimmt mit steigendem Calciumgehalte ab und verschwindet bei 29.1% Ca.

4. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 413° wird bei 29.0% Ca gleich Null.

Die Formel dieser Verbindung ist also  $\text{Ca}_2\text{Zn}_3$  (29.0% Ca).

Im Gebiete zwischen 29.1% und 56.6% Calcium reagieren die Krystalle der Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Zn}_3$  mit der calciumreicheren Schmelze *G* unter Bildung einer neuen Krystallart. Die Abkühlungskurven der Legierungen haben in diesem Gebiete kleine Haltepunkte bei ca. 431°. Die größte Zeitdauer des Haltepunktes findet sich bei einer Legierung mit 32.8% Ca, bei der Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Zn}_3$  selbst ist aber kein Haltepunkt bei dieser Temperatur zu finden. Es ist also ausgeschlossen, daß hier eine polymorphe Umwandlung der Krystalle  $\text{Ca}_2\text{Zn}_3$  stattfindet, vielmehr ist die Bildung einer neuen Krystallart von einer ihr eigentümlichen Zusammensetzung vorauszusehen. Dies wird durch die mikroskopische Untersuchung der Reguli bestätigt. Man sieht, daß die Krystalle der Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Zn}_3$  von einer Schicht, die an der Luft bräunlich anläuft, umhüllt sind. Da die Krystalle der Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Zn}_3$  durch die sie umhüllende Rinde von der Schmelze getrennt sind, so ist ihre Berührung mit der Schmelze aufgehoben und die Reaktion zwischen ihnen und der Schmelze *G* geht nicht bis zu Ende.

Um diese Umhüllungen zu beseitigen, wurden die Legierungen mit 38.4 und 49% Calcium 6—7 Stunden lang auf 420° erhitzt. Da sie direkt an der Luft infolge der leichten Oxydierbarkeit so lange nicht erhitzt werden konnten, wurden sie mit einer dicken Sandschicht bedeckt, was aber eine starke Einwirkung der Luft auf die Reguli nicht hinderte.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß in den auf  $420^{\circ}$  erhitzten Legierungen die Menge der umhüllenden Krystalle sich nicht merklich vergrößert hat. Unter diesen Verhältnissen war es nicht möglich, die Zusammensetzung der braun anlaufenden Verbindung festzustellen. Es wäre möglich, daß ihr die Formel  $\text{CaZn}$  zukommt.

Vom eutektischen Punkte  $F$  an steigt die Schmelzkurve mit wachsendem Calciumgehalte zum Schmelzpunkt des Calciums.<sup>1</sup>

Die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation sind auf den Abkühlungskurven in diesem Gebiete wegen der geringen Schmelzwärme des Calciums nur durch undeutliche Knicke angedeutet; bei den Schmelzen in der Nähe des eutektischen Punktes  $F$  fehlten auch diese Andeutungen des Beginnes der Krystallisation.

Die eutektische Krystallisation bei der Temperatur des Punktes  $F$  ist deutlich ausgeprägt; die Zeitdauer der entsprechenden Haltepunkte ist im oberen Teile des Diagrammes graphisch dargestellt.

Bei  $385^{\circ}$  finden sich auf den Abkühlungskurven der Legierungen zwischen 52 und 84% Calcium weitere Haltepunkte, deren Zeitdauer bei ca. 70% Ca ein Maximum hat. Auf den Schliffflächen dieser Reguli sieht man abgerundete Krystalle, welche, mit sehr verdünnter Salpetersäure geätzt, grau werden. Der Regulus mit 71.8% Calcium zeigt unter dem Mikroskope fast nur diese grauen Krystalle. Hieraus folgt, daß sich bei  $385^{\circ}$  eine neue Krystallart, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Ca}_4\text{Zn}$  mit 71.0% Calcium entspricht, gebildet hat.

Die Bildung dieser Verbindung geht, da einerseits der Haltepunkt bei  $385^{\circ}$  bis 84% Ca verfolgt wurde, aus Calcium oder einem calciumreichen Mischkrystalle und der braun anlaufenden Verbindung ( $\text{CaZn?}$ ), da andererseits der Haltepunkt sich noch bei 52% Ca fand, vor sich.

#### Eigenschaften der Legierungen.

Die Legierungen von 0—6% Calcium haben die Farbe des reinen Zinks und sind ein wenig härter als Zink. An der Luft

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt des Calciums wurde von MOISSAN, *Compt. rend.* 127 (1898), zu  $760^{\circ}$ , von RUFF und PLATO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1903), zu  $780^{\circ}$ , von SCHLEGEL, Dissertation, Leipzig, zu  $797-800^{\circ}$  (0.5 mm Druck) angegeben. Die Aufnahme von Abkühlungskurven des geschmolzenen Calciums gelang mir nicht. Aus der Kurve des Beginnes der Krystallisation von Calcium würde sich der Schmelzpunkt des Calciums zu  $796^{\circ}$  extrapolieren.



sind sie ziemlich beständig und werden von Wasser fast gar nicht angegriffen.\*

Die Legierungen von 6—19% Calcium werden ziemlich schnell an der Luft dunkel; in Präparatgläschen aufbewahrt, werden sie nach einiger Zeit grau und verlieren den metallischen Glanz. Die Legierungen von 20—29% Ca zersetzen schon merklich Wasser; noch lebhafter wird die Wasserzersetzung bei calciumreicheren Legierungen. Diese Legierungen werden nach einiger Zeit schwarz und zerfallen, auch über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, in ein schwarzes Pulver.

Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt von reinem Zink an mit wachsendem Calciumgehalte, bis etwa 30% Calcium, allmählich zu; von da an nimmt die Sprödigkeit der Legierungen wieder bis zu reinem Calcium ab.

### Calcium-Cadmium.

Bisher liegt nur ein Versuch vor, die Calcium-Cadmiumlegierungen auf indirektem Wege herzustellen. GAUTIER<sup>1</sup> erhielt eine Calcium-Cadmiumlegierung, indem er eine Mischung von 100 g Cadmium, 50 g Natrium und 175 g wasserfreien Calciumjodids während zwei Stunden auf Rotglut erhitzte. Die Legierung, welche am Boden des Tiegels zurückblieb, enthielt 18—20% Calcium. Wenn dieselbe unter vermindertem Drucke einige Zeit in gläsernen Röhren erhitzt wird, so destilliert etwas Cadmium weg und der Calciumgehalt der Legierung steigt bis ca. 44%. In Porzellanröhren bei 800° während längerer Zeit erhitzt, kann die Legierung noch calciumreicher werden (bis 55% Ca).

In dieser Arbeit wurde versucht, das Zustandsdiagramm der Calcium-Cadmiumlegierungen auszuarbeiten, um festzustellen, welche chemische Verbindung diese beiden Metalle beim Zusammenschmelzen miteinander eingehen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Calcium-Zinklegierungen. Es wurde außerdem versucht, die Schmelzen mittels eines nicht zu hoch schmelzenden Calciumsalzes vor der unmittelbaren Einwirkung der atmosphärischen Luft zu schützen. Als solches wurde eine eutektische Mischung von Calciumfluorid und Calciumchlorid, die bei ca. 630° schmilzt, gewählt. Da aber diese

<sup>1</sup> H. GAUTIER, Sur les alliages du cadmium avec le baryum et le calcium, *Compt. rend.* 134 (1902), 1054.

Mischung sich bald schwarz färbt und beim Lösen in Wasser viel Wasserstoff entwickelt, so hatte dieselbe offenbar Calcium aufgenommen, wodurch die Konzentrationsänderungen der Legierungen verursacht werden konnten. Infolgedessen schmolz ich auch diese Legierungen, wie die Calcium-Zinklegierungen, ohne Schutzdecke zusammen.

Beim Eintragen der ersten Portionen von Calcium in das auf ca.  $650^{\circ}$  erhitzte Cadmium steigt die Temperatur der Schmelze plötzlich um  $200\text{--}300^{\circ}$ ; dabei entweicht aus der Schmelze, von einer kleinen Explosion begleitet, ein wenig Cadmiumdampf, der oxydiert wird und an der Wand des Schmelzrohres sich als brauner Anflug niederschlägt.

Die Schmelzen mit kleinem Calciumgehalt oxydieren sich nur wenig, und durch Abbrand kann die Konzentration derselben nur unerheblich geändert werden. Die calciumreichen Schmelzen (von  $30\%$  Ca an) oxydieren sich dagegen stark und greifen das Glasrohr an (siehe Ca-Zn-Leg.).

Das Schutzrohr mit dem Thermoelement wurde in die Schmelze erst eingeführt, nachdem die Legierung bereits zusammengeschmolzen war, denn während des Zusammenschmelzens steigt die Temperatur der Schmelze derart, daß die Schutzröhren des Thermoelementes sowohl aus Jenenser schwer schmelzendem Glas, als auch aus Porzellan zerstört werden.

Die Legierungen wurden bis  $800^{\circ}$  erhitzt und ihre Abkühlungskurven bis etwa  $200^{\circ}$  verfolgt.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in Tabelle 2 enthalten. Dieselbe enthält zunächst die Zusammensetzung der Legierungen in Gewichts- und Atomprozenten, ferner die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, sowie die Temperaturen und Zeitdauern der Haltepunkte, bei denen sich ein nonvariantes Gleichgewicht einstellt.

Alle Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

In Fig. 2 sind die sämtlichen Punkte der Abkühlungskurven in das Konzentrations-Temperaturdiagramm eingetragen.

#### Das Zustandsdiagramm.

Die Schmelzkurve der Calcium-Cadmiumlegierungen sinkt von reinem Cadmium bis zu der Konzentration von etwa  $1\%$  Calcium um  $8\text{--}10^{\circ}$ . Auf dem Kurvenaste *AB* scheidet sich also reines

Tabelle 2.

## Calcium-Cadmiumlegierungen.

Calciumgehalt d. Legierungen		Temp. d. Beginnes d. Kryst.	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt		Dritter Haltepunkt		Vierter Haltepunkt	
Gew.-%	At.-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	326°								
1.9	5.3	444	319°	10.0'						
6.9	17.1	585	314	3.2						
10.0	23.8	615								
CaCd <sub>3</sub> . Der Verbindung entspricht 10.63 % Ca.										
11.0	25.7	642					611°	7.0'		
11.8	27.3	683					613	6.5		
16.8	36.8		684	0.6			606	4.0		
24.8	48.1		687	1.0			605	1.0		
26.0	49.7		690	1.7	636°	2.4'				
CaCd. Der Verbindung entspricht 26.30 % Ca.										
27.8	52.0		690	1.7	633	2.1			415°	0.7'
33.2	58.2		683	1.6	633	2.2	508	1.0	417	1.8
34.8	60.0		682	1.5	635	2.1	512	1.1	413	2.0
39.8	64.9		683	1.3	632	2.0	505	1.0	412	2.6
44.8	69.5		686	1.0	632	1.4	514	0.6	415	2.8
49.8	73.5		685	0.7	636	0.9	515	0.5	418	3.0
59.2	80.2		682						413	3.2
64.6	83.7	680							413	3.6
69.8	86.6	492							416	4.6
74.7	89.2								414	3.1
79.6	91.6								404	1.8
89.5	96.0	667								

Cadmium primär aus und bei 316° krystallisiert der Rest von Cadmium mit wenig Calcium zu einem eutektischen Gemenge.

Vom eutektischen Punkte *B* steigt die Schmelzkurve steil in die Höhe bis zum Knickpunkte *C*. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen im Gebiete zwischen *B* und *C* findet man Knicke, welche der Temperatur der Ausscheidung von einer neuen Krystallart entsprechen; außerdem haben die Abkühlungskurven Haltepunkte bei der Temperatur der eutektischen Krystallisation (316°).

Die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *C* krystallisiert bei 615° zu einer chemischen Verbindung.<sup>1</sup> Die Zu-

<sup>1</sup> Ob der Punkt *C* genau die Zusammensetzung der Verbindung CaCd<sub>3</sub> hat, läßt sich natürlich nicht bestimmen.



sammensetzung dieser Verbindung ergibt sich aus folgenden Tatsachen zu  $\text{CaCd}_3$ :

1. Die Abkühlungskurve der Schmelze mit 10% Calcium hat

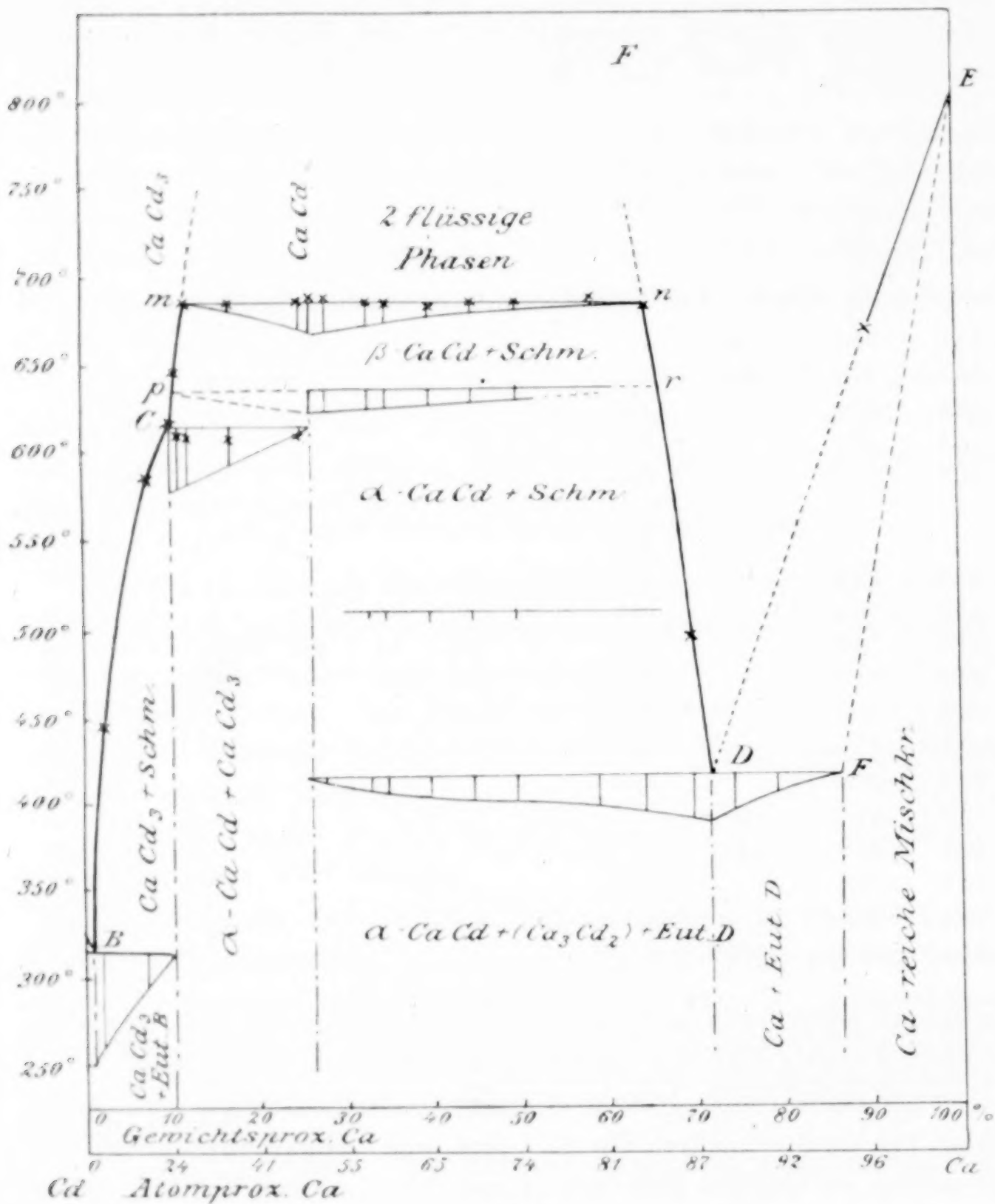


Fig. 2.

nur einen Haltepunkt<sup>1</sup> bei 615°, und zwar besitzt dieser von allen Haltepunkten bei 615° die größte Zeitdauer der Krystallisation.

<sup>1</sup> Auf der Abkühlungskurve der Verbindung findet man noch einen kleinen Haltepunkt 24° unterhalb des Punktes C. Dieser Haltepunkt findet sich noch schwach angedeutet auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 11.0% Calcium, ist aber auf der Abkühlungskurve der Legierung mit 11.8% Calcium und der

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei  $316^{\circ}$  wird bei der Konzentration  $10.5\%$  Calcium gleich Null.

Die Formel  $\text{CaCd}_3$  fordert  $10.6\%$  Calcium.

Die Verbindung  $\text{CaCd}_3$  scheidet sich sowohl primär, als auch sekundär erst nach einer Unterkühlung von etwa  $8^{\circ}$  aus.

Von *C* steigt die Schmelzkurve steil in die Höhe bis zum Punkte *m*. In diesem Gebiete (zwischen  $10$  und  $12\%$  Ca) scheiden sich primär die Krystalle der Verbindung  $\text{CaCd}$  aus und bei  $615^{\circ}$  reagieren diese Krystalle mit den calciumreicheren Schmelzen unter Bildung der Verbindung  $\text{CaCd}_3$ .

Zwischen den Konzentrationen  $12$  und  $64\%$  Calcium befindet sich eine Mischungslücke in flüssigem Zustande, deren Begrenzung zu höheren Temperaturen nicht weiter verfolgt worden ist. Die Existenz dieser Lücke folgt erstens aus der Tatsache, daß zwischen  $12$  und  $64\%$  Calcium primäre Knicke auf den Abkühlungskurven nicht beobachtet werden konnten, sondern nur Haltepunkte, bei deren Temperaturen die Schmelzen mit  $26\%$  Ca so weit erstarrten, daß ein Rühren derselben nicht mehr möglich war. Zweitens überzeugte ich mich von der Existenz dieser Lücke durch folgenden Versuch. Es wurden Calcium und Cadmium in den Verhältnissen zusammengeschmolzen, daß die Legierung  $39\%$  Ca enthält; darauf wurde die Flüssigkeit gut umgerührt und langsam bis auf  $700^{\circ}$  abgekühlt. Als dann das Rohr mit der Legierung aus dem Bade genommen war, sah man kurze Zeit nach dem Zersägen des Regulus durch einen Schnitt parallel seiner Längsachse, nachdem die Schlifffläche der Legierung sich oxydiert hatte, eine scharfe Grenze zwischen einer bläulich und einer mehr schwarz angelaufenen Fläche. Der bläulich angelaufene Teil ist gegen feuchte Luft widerstandsfähig, dagegen zerfällt der schwarz angelaufene Teil an der Luft in schwarzes Pulver. Der bläulich angelaufene, schwerere Teil ist also die cadmiumreiche Schicht und die zu einem schwarzen Pulver zerfallene — die calciumreiche Schicht.

Bei  $685^{\circ}$  bildet sich aus den Schmelzen von  $12$  und  $64\%$  Calcium die Verbindung  $\text{CaCd}$ . Die Zusammensetzung dieser Verbindung läßt sich auf folgende Weise bestimmen:

noch calciumreicheren Legierungen nicht mehr zu finden. Infolgedessen ist anzunehmen, daß bei  $591^{\circ}$  die  $\beta$ -Krystalle der Verbindung  $\text{CaCd}_3$  sich in eine  $\alpha$ -Form verwandeln. Der Wärmeeffekt dieser Umwandlung ist sehr gering und beträgt etwa  $\frac{1}{12}$  der Schmelzwärme der Verbindung  $\text{CaCd}_3$ .

1. Die Abkühlungskurven der Schmelzen von 12—64% Calcium haben Haltepunkte bei 685°, deren Zeitdauer ein Maximum bei der Zusammensetzung von 26% Calcium hat.

2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 615° wird bei 26.5% Calcium gleich Null.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 415° wird bei der Konzentration 24.8% Calcium gleich Null.

4. Die Verbindung CaCd hat bei 635° einen Umwandlungspunkt; das Maximum der Zeitdauer der Umwandlung findet sich bei der Konzentration 26% Calcium.

Das Mittel dieser Werte beträgt 25.8% Ca; der Formel CaCd entspricht 26.3% Calcium.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen 12 und 26% Calcium wurden keine Haltepunkte gefunden, die der Umwandlung der  $\beta$ -CaCd-Krystalle in die  $\alpha$ -Krystalle entsprächen. Diese Tatsache ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Bildung der  $\beta$ -CaCd-Krystalle aus den  $\alpha$ -Krystallen durch Gegenwart der calciumreichen Schmelze *r* begünstigt wird, während die Gegenwart der Schmelze *p* den Eintritt der Umwandlung verhindert oder nicht begünstigt. Da Prof. G. TAMMANN<sup>1</sup> gefunden hat, daß die Grenzfläche zwischen einer Krystallart und ihrer Schmelze häufig der geometrische Ort ist, in dem sich die Zentren der Krystallisation einer neuen Krystallart bilden, so darf man wohl auch annehmen, daß die Zahl der Krystallisationszentren der  $\alpha$ -Form, die sich in den Krystallen der  $\beta$ -Form bildet, durch Gegenwart einer Flüssigkeit beeinflusst werden kann.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen 32 und 65% Calcium treten bei etwa 510° Haltepunkte von geringer Zeitdauer auf. Das Maximum dieser Zeitdauer liegt bei etwa 35% Calcium. Es müßten also hier die  $\alpha$ -CaCd-Krystalle mit der Schmelze von ungefähr 70% Calcium eine neue Krystallart bilden. Die Zusammensetzung dieser Krystallart könnte der Formel  $\text{Ca}_2\text{Cd}_3$  entsprechen, doch ist dieselbe nicht sicher gestellt, denn die eutektische Horizontale bei 415° erstreckt sich bis ca. 25% Calcium, während sie sich nur bis 35% Calcium erstrecken sollte. Es ist möglich, daß bei der Bildung der fraglichen Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Cd}_3$  eine Umhüllung der  $\alpha$ -CaCd-Krystalle stattfindet, doch konnte diese Vermutung mikroskopisch nicht mit Sicherheit bestätigt werden;

<sup>1</sup> G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen, S. 149.



auch war es nicht möglich wegen der starken Oxydationsfähigkeit der Legierungen dieselben längere Zeit auf  $510^{\circ}$  zu exponieren, um die Wirkung einer solchen Exposition auf die Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte bei  $415^{\circ}$  zu studieren.

Bei  $415^{\circ}$  finden sich die letzten Haltepunkte; die erhebliche Zeitdauer dieser Haltepunkte reicht von 27—87% Ca. Da bei 87% Calcium die Zeitdauer dieser Haltepunkte verschwindet, so krystallisiert bei  $415^{\circ}$  aller Wahrscheinlichkeit nach ein Mischkrystall mit 87% Calcium und die Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Cd}_3(?)$ . Das Maximum der Zeitdauer liegt bei 71% Calcium. Bei dieser Zusammensetzung müßten sich die Kurven des Beginnes der Krystallisation  $nD$  und  $ED$  schneiden. Da diese Kurven jedenfalls recht steil verlaufen, so waren die dem Beginn der Krystallisation entsprechenden Knicke entweder nicht zu finden, oder dieselben waren nur sehr schwach angedeutet. Bei der Schmelze mit 76% Calcium konnte durch Tasten mit dem Rührer festgestellt werden, daß bei  $450^{\circ}$  schon eine nicht unerhebliche Menge von Krystallen ausgeschieden war.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 2 und 7% Calcium findet man nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure gut ausgebildete dunkel geätzte Hexagone der Verbindung  $\text{CaCd}_3$ , umgeben von hellem cadmiumreichem Eutektikum.

Die Legierungen bis zu 10% Calcium sind an der Luft ziemlich beständig und zersetzen weder kaltes noch heißes Wasser unter sichtbarer Wasserstoffentwicklung. Ihre Härte übersteigt die des Cadmiums ein wenig.

Von 10—26% Calcium wächst die Unbeständigkeit der Legierungen an der Luft, auch entwickeln sie aus kaltem Wasser bereits Wasserstoff und riechen besonders stark nach Acetylen.

Die Legierungen von 30 bis etwa 70% Calcium sind noch oxydationsfähiger und zerfallen sowohl an der Luft, als auch langsamer im Exsiccator zu schwarzen Pulvern. Die Oxydationsfähigkeit der calciumreicheren Legierungen ist auch recht erheblich. Ihre Bruchflächen laufen schnell an der Luft schwarz an und bei längerem Stehen an der Luft bildet sich um den festen inneren Kern der Legierung ein schwarzes Pulver.

Die Sprödigkeit der Legierungen nimmt von 10 bis zu 40% Calcium schnell zu und mit steigendem Calciumgehalte wieder ab.

## Über die Darstellung der calciumreichen Legierungen des Aluminiums und Thalliums.

Von den Legierungen des Calciums mit Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut und Antimon konnten auf dieselbe Weise, wie bei Zink und Cadmium, nur die calciumarmen Legierungen hergestellt und die Abkühlungskurven derselben aufgenommen werden, denn beim Überschreiten eines bestimmten Calciumgehaltes bedeckte sich die Oberfläche der Schmelze mit einer auch bei über  $800^{\circ}$  nicht schmelzenden, harten Schicht, welche ein weiteres Hinzufügen von Calcium und das Einführen des Schutzrohres des Thermoelementes in die Schmelze unmöglich machte. Es wurde deshalb versucht die Legierungen in einer bis auf 10—12 mm Quecksilberdruck evakuierten Röhre herzustellen. Die Versuchsanordnung war folgende: Ein glasiertes, unten geschlossenes Porzellanrohr, von 20 cm Länge und 25 mm innerem Durchmesser, wurde mittels eines Kautschukkorks luftdicht geschlossen. Im Kork wurden 3 etwa 5 mm weite Löcher ausgebohrt, in welche Glasröhren eingesetzt wurden. Das eine Glasrohr führte zur Wasserstrahlpumpe, durch die zwei anderen wurden das Schutzrohr des Thermoelementes und der Rührer in das Schmelzrohr eingeführt. Das Schutzrohr des Thermoelementes und der Rührer waren mit den in den Kautschukkork eingesetzten Glasröhren mittels dickwandiger Gummischläuche verbunden, wodurch es möglich war, dieselben in senkrechter Richtung zu bewegen, ohne das Vakuum aufzuheben. Das eigentliche Schmelzrohr aus Jenenser schwer schmelzendem Glas, von 14 cm Höhe und 20 mm innerem Durchmesser, wurde mit Asbestpapier geschützt in das Porzellanrohr geschoben.

Das Porzellanrohr wurde mittels eines großen Gasbrenners erhitzt, wobei die Temperatur  $820^{\circ}$  leicht erreicht werden konnte. Zwecks Ermäßigung der Abkühlungsgeschwindigkeit wurde das Porzellanrohr bis etwa  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe von zwei konzentrischen oben gedeckten Asbestmänteln umgeben; die Asbestmäntel wurden von unten während der Aufnahme der Abkühlungskurven durch eine mit Sand gefüllte Asbestschale geschlossen. Zur Verhinderung einer zu starken Erhitzung des Kautschukkorks wurde der obere Teil des Porzellanrohres mittels einer Bleischlange, durch welche kaltes Wasser floß, gekühlt.

Die Metalle wurden gleichzeitig in das Schmelzrohr eingetragen, das Porzellanrohr evakuiert und erhitzt. Die Bildung der harten



Schicht an der Oberfläche der Schmelze trat auch im Vakuum, wenn auch in vermindertem Maße, ein; deshalb mußte das Porzellanschutzhrohr des Thermoelementes<sup>1</sup> unmittelbar nach dem Auflösen des Calciums, in dem Moment, wo die Temperatur der Schmelze plötzlich anstieg, in die Schmelze eingeführt werden. Auf solche Weise gelang es, die Abkühlungskurven der Calcium-Aluminiumlegierungen von 25—90% Ca und die der Calcium-Thalliumlegierungen von 30—50 Atomprozent Ca aufzunehmen. Die calciumärmeren Legierungen von Aluminium und Thallium wurden im nicht evakuierten Rohr hergestellt.

Die flüssigen Legierungen des Thalliums und Calciums, welche mehr als 50 Atomprozent Ca enthalten, zerstören das Porzellanschutzhrohr des Thermoelementes so rasch, daß es nicht gelang eine Abkühlungskurve aufzunehmen. Beim Blei, Zinn, Wismut und Antimon konnte ich auch beim Schmelzen im Vakuum nicht zu höheren Calciumkonzentrationen, als bei Herstellung der Legierungen im offenen Gefäß, kommen, denn beim Zusammenschmelzen dieser Metalle mit Calcium wird eine sehr viel erheblichere Wärmemenge frei, als beim Zusammenschmelzen von Aluminium und Thallium mit Calcium; führte man das Porzellanschutzhrohr des Thermoelementes vor Beginn der Schmelzung zwischen die Metallstücke, so wurde das Schutzhrohr unfehlbar zerstört, und suchte ich das Thermoelement erst nach stattgefundener Reaktion der beiden Metalle in die Schmelze einzuführen, so konnte ich mit dem Schutzhrohr die auf der Legierung gebildete harte Rinde der Oxyde nicht durchbrechen.<sup>2</sup>

### Calcium-Aluminiumlegierungen.

Eine Legierung von Calcium und Aluminium wurde bereits von WÖHLER<sup>3</sup> hergestellt; er bediente sich hierbei der Methode von

<sup>1</sup> Die Schutzhöhre aus Jenenser Glas halten bei dieser Temperatur das Vakuum nicht.

<sup>2</sup> In der Dissertation von H. SCHLEGEL (s. w.) heißt es (S. 54):

„Zum Schluss versuchte ich noch Legierungen von Calcium mit Blei, Zinn, Zink und Magnesium herzustellen. In jedem Falle bewirkte das Calcium eine außerordentliche Sprödigkeit der neuen Legierungen. Calcium-Blei- und Calcium-Zinklegierungen konnten deshalb nicht untersucht werden, weil die Pyrometerschutzhöhre gleich beim ersten Versuche zerfressen wurden und kein Vakuum mehr hielten. Ähnliches zeigte die Calcium-Zinnlegierung, nur verschmolz diese außerdem noch mit dem Porzellantiegel, in dem sie bereitet wurde.“

<sup>3</sup> F. WÖHLER, Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium, *Lieb. Ann.* 1866, 138.



CARON. Ungefähr gleiche Teile von Aluminium und Natrium wurden mit einem grossen Überschuss von Chlorcalcium zusammengeschmolzen, wobei „eine blaugraue Masse von starkem Glanz, leichter Spaltbarkeit und großblättrigem Bruch entstand“. Die Analyse dieser Krystalle ergab: 88% Al, 8.6% Ca und 3% Fe (aus dem Aluminium). WÖHLER betrachtete dieses Produkt als ein mechanisches Gemenge von Calcium und Aluminium. Auf die Legierung wirken weder Luft noch Wasser ein.

### Das Zustandsdiagramm.

Der Schmelzpunkt des Aluminiums wird durch Zusatz von Calcium erniedrigt. Das sich bildende eutektische Gemenge von der Zusammensetzung etwa 8.1% Ca und 91.9% Al krystallisiert bei ca. 610°.

Tabelle 3.

Calcium-Aluminiumlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Beginn der Krystallisation		Eutektische Krystallisation	
Gew.-%	Atom-%	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	657°			
4.0	2.7	630		609°	4.3'
8.1	5.6	—		612	10.1
12.6	8.9	672		611	6.5
16.4	11.7	692	1.7'	612	6.1
19.9	14.1	689	2.0	611	3.4
24.3	17.8	691	4.4	609	2.5
26.9	19.9	694	5.0	609	1.8
30.2	22.7	691	6.0	615	1.0
CaAl <sub>3</sub> . Der Formel entspricht 33.03 % Ca.					
33.1	25.1	693	7.5		
36.9	28.3	693	5.0		
40.0	31.1	697	2.0		
50.0	40.3			548	1.0
58.6	49.0			552	1.8
69.5	60.6			549	2.2
79.0	71.8	(600)		549	4.5
90.2	86.1	695		538	4.0

Die Schmelzkurve fällt von reinem Aluminium bis zum eutektischen Punkte *B* und steigt dann ziemlich steil bis zum Punkte *C*.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen 16 und 43% Ca wurden bei etwa 692° Haltepunkte gefunden und da, nach der Bewegung des Rührers zu urteilen, diese Legierungen oberhalb 692° vollständig flüssig waren, so muß man annehmen,

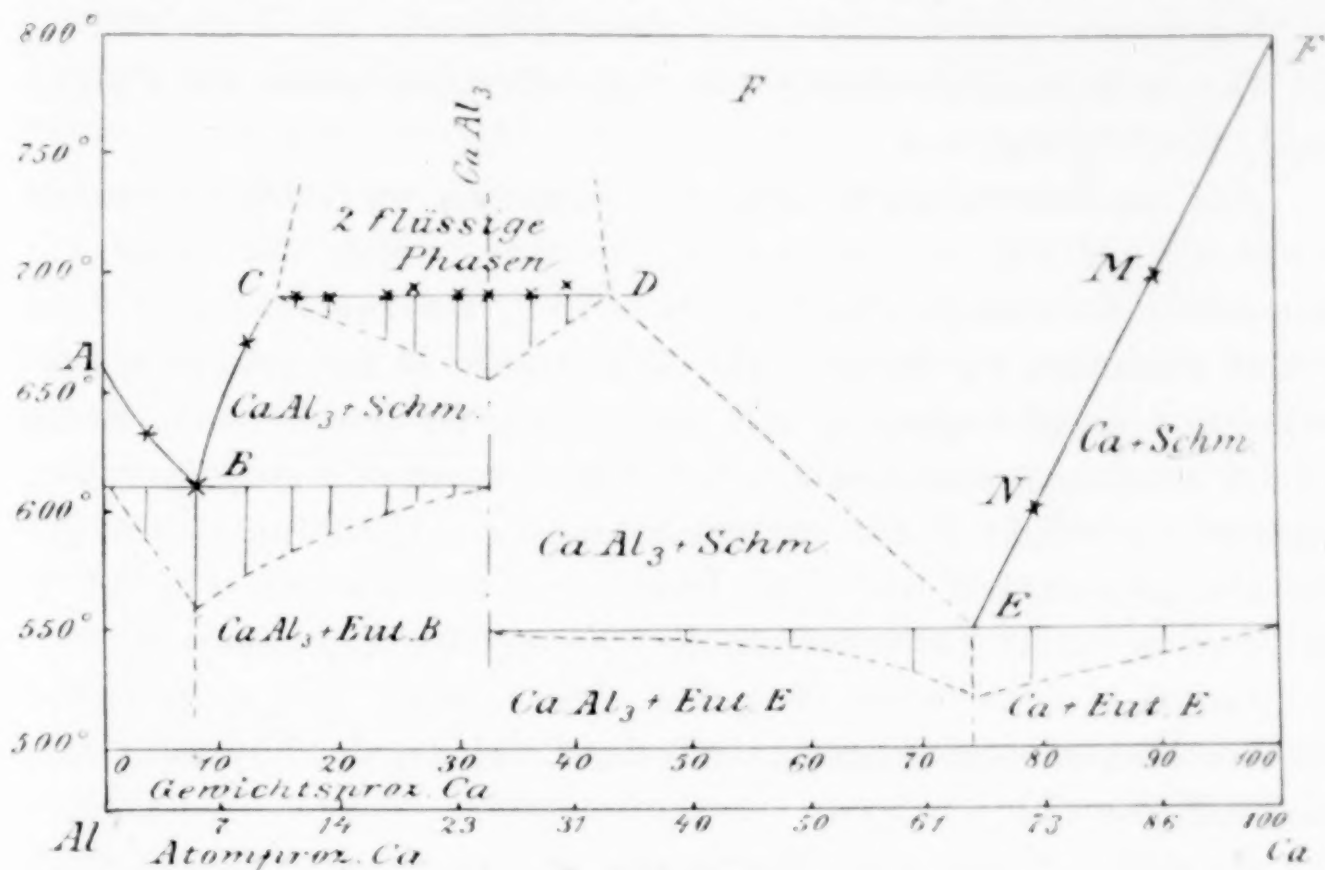


Fig. 3a.

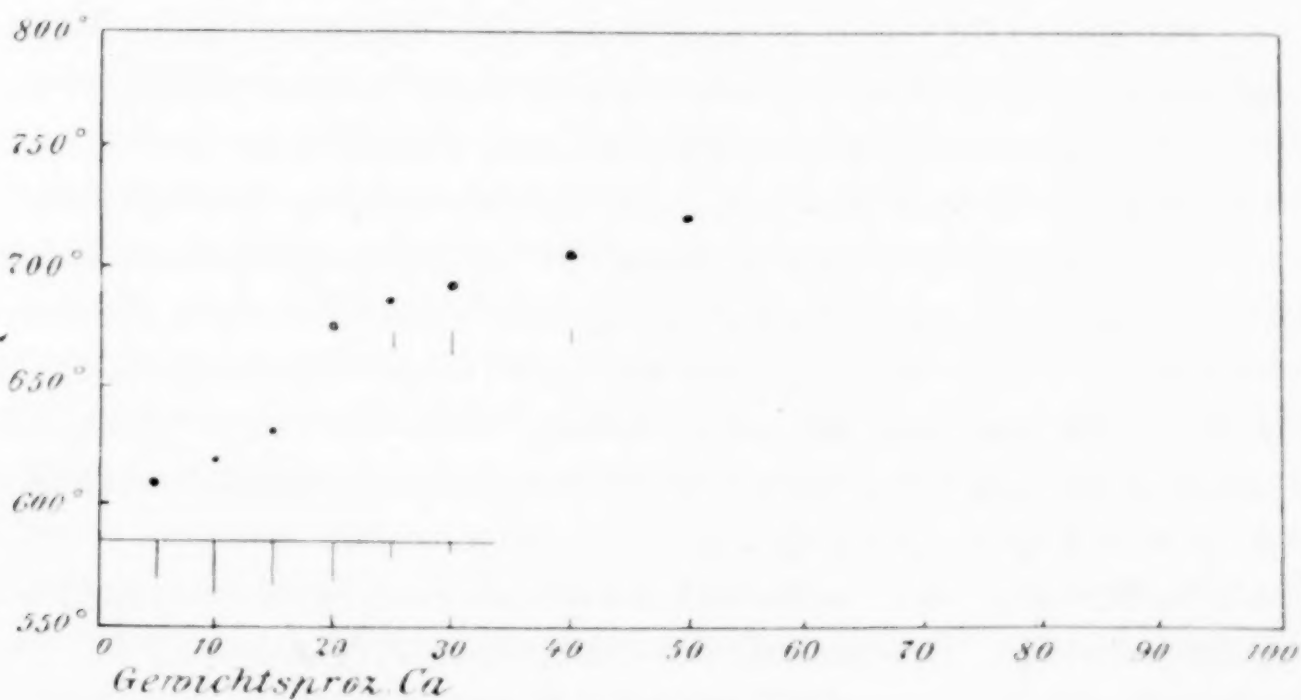


Fig. 3b (nach SCHLEGEL).

daß in diesem Gebiete oberhalb 692° zwei flüssige Phasen vorhanden sind, die bei 692° die Zusammensetzung der Punkte C und D besitzen und unter Bildung einer neuen Krystallart bei dieser Temperatur aufeinander reagieren. Die Zusammensetzung dieser Krystallart läßt sich auf folgende Weise bestimmen:

1. Das Maximum der Zeitdauer der Haltepunkte bei  $692^{\circ}$  ist auf der Abkühlungskurve einer Schmelze mit  $33.1\%$  Ca zu finden.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei  $610^{\circ}$  wird bei der Konzentration  $33.5\%$  Ca gleich Null.

Dieser Zusammensetzung entspricht ziemlich genau die Formel  $\text{CaAl}_3$  ( $33.0\%$  Ca).

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen im Gebiete zwischen *D* und *E* (Fig. 3a) waren nur Haltepunkte, deren Zeitdauer mit steigendem Calciumgehalte bis etwa  $75\%$  Ca zunimmt und dann wieder abnimmt, zu finden. Die Temperatur *M* der primären Krystallisation einer Legierung mit  $90.2\%$  Ca ist durch einen Knick auf der entsprechenden Abkühlungskurve ziemlich klar ausgesprochen, wogegen der Punkt *N* auf der entsprechenden Abkühlungskurve nur schwach angedeutet ist. Die Lage des eutektischen Punktes *E* ergibt sich durch Verlängerung der Kurve des Beginnes der Krystallisation *MN* zu etwa  $75\%$  Ca. Diese Lage des eutektischen Punktes stimmt auch ungefähr mit der Zeitdauer der Krystallisation bei  $550^{\circ}$  überein.

Nach den thermischen Resultaten war zu erwarten, daß, wenn man eine Legierung von der Zusammensetzung zwischen 16 und  $43\%$  Ca über  $692^{\circ}$  erhitzt und dann gut umrührt, man in der Legierung zwei Schichten finden wird; doch konnte auf der von allerdings zahlreichen Poren durchsetzten Schlifffläche des so präparierten Regulus mit  $26.5\%$  Ca die Existenz zweier Schichten auch bei Anwendung verschiedener Ätzmittel nicht nachgewiesen werden. Auch die Analyse ergab im unteren Teile des Regulus einen Calciumgehalt von  $24.5\%$  und im oberen Teile einen Calciumgehalt von  $25.0\%$ . Infolgedessen ist anzunehmen, daß die über  $692^{\circ}$  sich bildende Emulsion der beiden Schichten von der Zusammensetzung *C* und *D* sich nur langsam in zwei Schichten trennt.

Die Struktur der Calcium-Aluminiumlegierungen entspricht im allgemeinen den Resultaten der thermischen Analyse. In der Legierung mit  $4\%$  Ca sieht man die primär gebildeten Krystalliten des Aluminiums, umgeben von einem feinkörnigen, an der Luft braun anlaufenden Eutektikum. Die Legierung mit  $8.1\%$  Ca besteht fast ausschließlich aus jenem eutektischen Strukturelement. In Legierungen bis zu  $20\%$  Ca sieht man deutlich die primär gebildeten Krystalliten der Verbindung  $\text{CaAl}_3$ , umgeben vom Eutektikum *B*. Zwischen 20 und  $50\%$  Ca sind die Legierungen außer-



ordentlich porös und lassen sich nicht gut polieren, doch konnte ich mich davon überzeugen, daß in der Legierung mit 33.1% Ca die Grundmasse zwischen den zahlreichen Poren homogen war. In den Legierungen mit 50—69% Ca findet man die primär gebildete Verbindung  $\text{CaAl}_3$ , umgeben von einem Eutektikum, das an der Luft rascher, als das Eutektikum *B*, braun bis bläulich anläuft. In den Legierungen mit 79 und 90% Ca findet man gelbe primär gebildete Krystalle des Calciums, umgeben vom Eutektikum *E*.

Die Legierungen von 0—8% Ca haben die Farbe des reinen Aluminiums und sind etwas härter als Aluminium. An der Luft und in kaltem Wasser sind sie ziemlich beständig; heißes Wasser zersetzen sie unter Bildung von Wasserstoffgas. Die Legierungen mit mittlerem Calciumgehalte sind spröde und porös und haben einen grobkristallinen silberweißen Bruch. Sie entwickeln bereits aus kaltem Wasser langsam Wasserstoffgas. Die calciumreichen Legierungen sind weniger spröde und unbeständig an der Luft.

Schließlich muß ich noch einer Arbeit, welche während der Ausführung meiner Untersuchungen erschien, Erwähnung tun. H. SCHLEGEL<sup>1</sup> hat einige Daten über das Zustandsdiagramm der Calcium-Aluminiumlegierungen bis zu 50% Ca angegeben. Diese Angaben von SCHLEGEL stimmen nur in dem Hauptpunkte mit meinen Resultaten überein. Um einen Vergleich seiner Resultate mit meinen zu erleichtern, habe ich das Diagramm von SCHLEGEL in Fig. 3b wiedergegeben. Die am Galvanometer abgelesene Temperatur hat SCHLEGEL nicht korrigiert, und zur Anbringung dieser Korrekturen fehlen in der Arbeit von SCHLEGEL die nötigen Unterlagen. Die eutektischen Haltezeiten bei ca. 585° nach SCHLEGEL entsprechen wohl den von mir bei 610° gefundenen. Nach SCHLEGEL wird die Zeitdauer dieser eutektischen Krystallisation bei 34% Ca Null, und hieraus schließt er auf die Formel  $\text{CaAl}_3$ , obwohl die von ihm gefundenen Haltepunkte zwischen 650 und 700° nicht bei einer und derselben Temperatur liegen. Die meinen Befunden widersprechenden Angaben von SCHLEGEL betreffs der Legierung mit 50% Ca könnten vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß durch Abbrand die Konzentration der von SCHLEGEL untersuchten Legierung mit angeblich 50% Ca sich erheblich geändert hatte.

<sup>1</sup> H. SCHLEGEL, Über das metallische Calcium, Dissertation, Leipzig.

## Calcium-Thallium.

Wie aus Fig. 4 und Tabelle 4 zu ersehen ist, steigt die Schmelzkurve der Calcium-Thalliumlegierungen ziemlich schnell zu höheren Temperaturen.

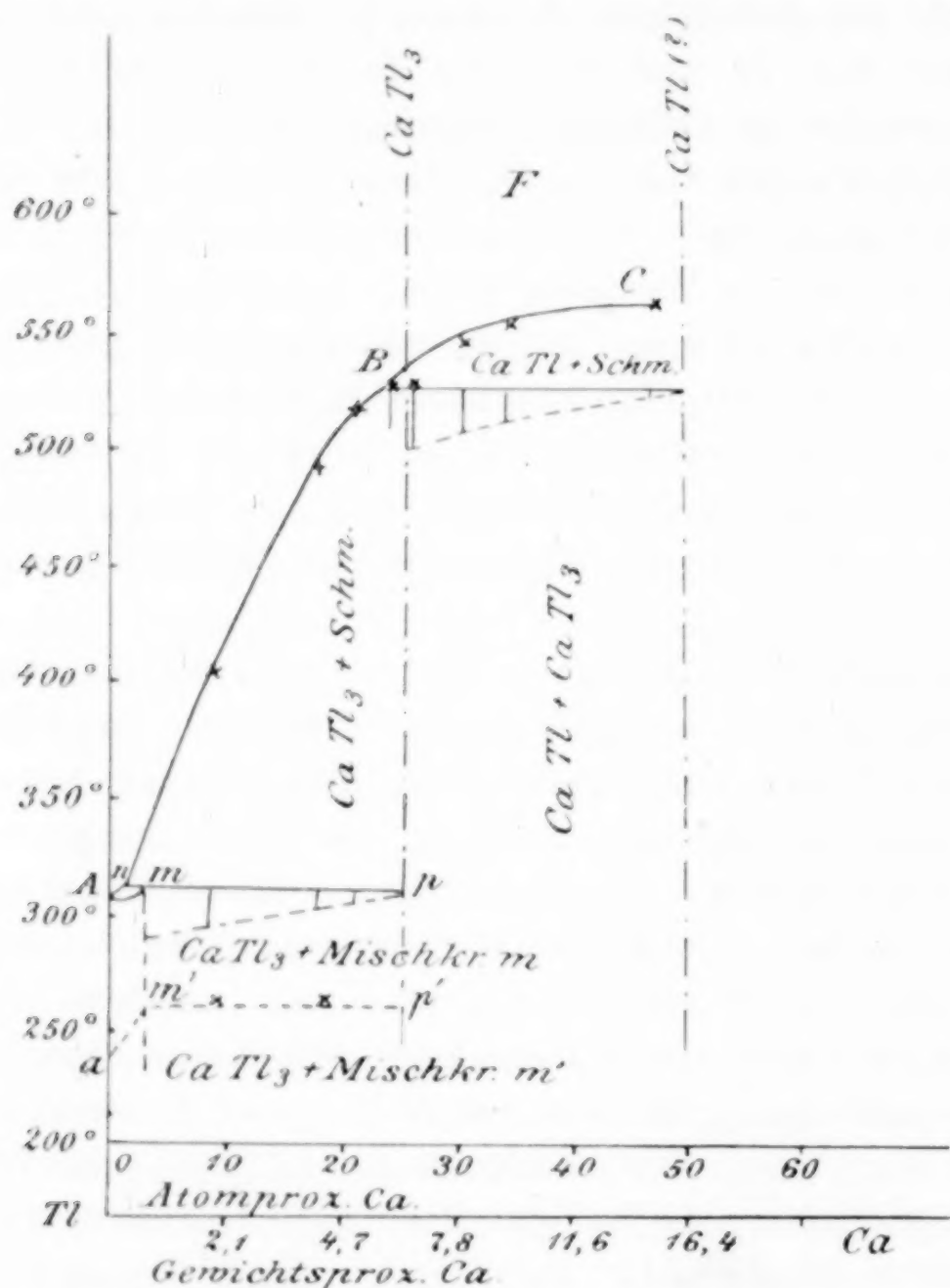


Fig. 4.

Die eutektische Temperatur in Legierungen von 9—22 Atomprozent Ca liegt um 6° höher als der Schmelzpunkt des reinen Thalliums; infolgedessen ist anzunehmen, daß sich bei geringen Calciumgehalten aus den Schmelzen Mischkrystalle ausscheiden. Wir hätten dann für diese Legierungen die Kurve des Beginnes der Krystallisation *An* (Fig. 4) und die Kurve des Endes der Krystallisation *Am*, und bei der eutektischen Temperatur von etwa 308° würde die Schmelze *n* mit dem gesättigten Mischkrystall *m* und der Verbindung  $\text{CaTl}_3$  im Gleichgewicht sein. Diese Annahme

Tabelle 4.  
Calcium-Thalliumlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temperatur des Beginnes der Krystallisat.	Eutektische Krystallisation		Temperatur der Umwandlung
Gew.-%	At.-%		Temp.	Zeit	
0	0	302°			238°
2.0	9.3	404	310°	3.6'	263
4.2	18.4	490	308	2.0	261
5.2	21.7	515	307	1.1	
6.0	24.4	—	524	3.3	
CaTl <sub>3</sub> . Der Verbindung entspricht 6.14 % Ca.					
6.5	26.0	—	527	5.6	
8.0	30.8	536	522	4.0	
9.4	34.4	553	520	2.9	
14.9	47.1	558	524	0.9	

steht mit folgender Tatsache in Übereinstimmung. Der Umwandlungspunkt des reinen Thalliums wurde bei 238° gefunden und die Umwandlungswärme zu etwa  $\frac{1}{6}$  der Schmelzwärme, im Einklang mit dem von LEVIN<sup>1</sup> gefundenen Werte, bestimmt; die Umwandlung der thalliumreichen Mischkrystalle wurde bei den Legierungen mit 9.3 und 18.4 Atomprozent Ca bei ca. 262°, also um etwa 24° höher, als der Umwandlungspunkt des reinen Thalliums, beobachtet. Demnach würde der Umwandlungspunkt des Thalliums durch Beimischung von Calcium erhöht werden, bis im gesättigten Mischkrystall *m* die Umwandlungstemperatur 262° erreicht wird. In den calciumreicheren Legierungen müßte dann der Umwandlungspunkt des thalliumreichen Mischkrystalles konstant bei 262° zu finden sein. Die wahrscheinliche Änderung der Temperatur des Umwandlungspunktes wird durch die gebrochene Linie *a m' p'* angedeutet.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen zwischen *B* und *C* finden sich kleine Knicke, deren Temperatur mit steigendem Calciumgehalte wächst, und Haltepunkte bei etwa 524°. In diesem Gebiete scheidet sich primär eine Krystallart von vermutlich der Zusammensetzung CaTl aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung folgt aus dem Umstande, daß die Zeitdauer der Reaktion bei 524° bei 51 Atomprozent Ca verschwindet. Diese Krystallart reagiert bei 524° mit der thalliumreicheren Schmelze unter Bildung der Krystalle

<sup>1</sup> M. LEVIN, Über Gold-Thalliumlegierungen.



von der Zusammensetzung  $\text{CaTl}_3$ . Die Formel  $\text{CaTl}_3$  geht aus folgenden Tatsachen hervor:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation bei  $524^\circ$  hat bei der Konzentration 26.0 Atomprozent Ca ein Maximum.
2. Die Zeitdauer der Krystallisation bei  $308^\circ$  wird bei 25.5 Atomprozent Ca der Extrapolation nach Null.
3. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Legierung mit 26.0 Atomprozent Ca ergab sich, daß die Legierung aus einer einzigen Krystallart, welche an der Luft schnell bläulich anläuft, besteht.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 25.7 Atomprozent, während der Formel  $\text{CaTl}_3$  25 Atomprozent Ca entsprechen. Der Unterschied 0.7 Atomprozent ist, in Gewichtsprozent ausgedrückt, etwa 0.2%. Es mag noch erwähnt sein, daß bei der Herstellung der Calcium-Thalliumlegierungen nur ein unbedeutender Abbrand eintritt.

Die mikroskopische Struktur der Legierungen entspricht dem Verlauf der Krystallisation. Die Legierungen von der Zusammensetzung zwischen *n* und *B* bestehen aus primär ausgeschiedenen bläulichen Krystallen der Verbindung  $\text{CaTl}_3$ , umgeben von gelben, thalliumreichen Mischkrystallen. In den Legierungen zwischen *B* und *C* sieht man die primär ausgeschiedenen hellen Nadeln der Verbindung  $\text{CaTl}(\text{?})$ , umgeben von sekundär gebildeten Krystallen der Verbindung  $\text{CaTl}_3$ . Die Krystalle der Verbindung  $\text{CaTl}$  scheinen an der Luft stabiler zu sein, als die Krystalle der Verbindung  $\text{CaTl}_3$ .

Die Calcium-Thalliumlegierungen sind härter als reines Thallium, so daß sie sich nicht mit dem Messer schneiden lassen, und brüchig. An der Luft bedeckt sich die polierte Oberfläche derselben bereits bei einem Calciumgehalte von 2% viel rascher, als reines Thallium, mit einer bläulichen Schicht, welche nach einiger Zeit braun wird.

Die Legierungen bis zu einem Calciumgehalte von etwa 6% entwickeln nur aus heißem Wasser Wasserstoff. Die Legierungen mit höherem Calciumgehalte zersetzen bereits kaltes Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

### Calcium-Blei.

In der Literatur findet man nur eine Angabe von CARON<sup>1</sup> über die Calcium-Bleilegierungen. Dieser Forscher stellte eine Legierung

<sup>1</sup> H. CARON, Über die Reduktion des Chlorbariums und Chlorcalciums durch Natrium, *Lieb. Ann.* 1859, 111.

von Calcium und Blei her, indem er eine Natrium-Bleilegierung unter Chlorcalcium schmolz. Dabei tritt eine doppelte Umsetzung ein und es resultiert eine Calcium-Bleilegierung. Die Zusammensetzung derselben gab CARON zu: 17.10% Ca, 81.10% Pb, 0.32% Na, 0.52% Si und 0.58% Mg an.

Da das Calcium in geschmolzenem Blei unter Feuererscheinung sich auflöst und die Oxydation der Schmelzen sehr rasch vor sich geht, mußte das bei Cadmium und Zink benutzte Verfahren etwas geändert werden. Es wurde durch einige Vorversuche festgestellt, bei welcher Temperatur das Calcium im geschmolzenen Blei sich schnell auflöst, und erst bei dieser Temperatur (etwa 700°) wurde das Calcium in Stückchen von 0.2 g in die Bleischmelze eingetragen. Infolge des großen Unterschiedes der spezifischen Gewichte von Calcium und Blei bleibt das Calcium an der Oberfläche der Schmelze schwimmen, wenn die Temperatur des Bleis zu niedrig ist, und oxydiert sich derart, daß es später bei viel höherer Temperatur als 700° sich nicht mehr im Blei auflöst. Sowohl die Schmelzröhren aus Jenenser Glas, als auch die Porzellanschutzhöhren, werden während des Eintragens des Calciums, wobei die Temperatur nach jedesmaligem Zufügen von Calcium bis um 250° steigt, zerstört.<sup>1</sup>

Um die Schmelze möglichst vor der Einwirkung der Luft zu

Tabelle 5.  
Calcium-Bleilegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temperatur des Beginnes der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	
Gewichts-%	Atom-%		Temp.	Zeit
0	0	330°		6.5'
2.0	9.2	548	332°	4.0
4.3	18.8	617	331	2.3
6.0	24.6	649	330	0.3
CaPb <sub>9</sub> . Der Verbindung entspricht 6.07% Ca.				
6.4	26.0	648		
6.5	26.4	647		
7.9	30.6	641	625	1.6
9.9	36.2	—	623	5.2
12.0	41.2	—	623	3.5

<sup>1</sup> Im allgemeinen sind Schutzhöhren aus schwerschmelzendem Jenenser Glas widerstandsfähiger gegen die zerstörende Wirkung der Legierungen, als die Porzellanschutzhöhren.

schützen, wurde darauf geachtet, daß das Schmelzrohr oben gut von der Luft abgeschlossen war. Zu diesem Zwecke wurde das Calcium durch eine kleine Öffnung in dem Korken, welcher das Schmelzrohr verschloß, eingetragen und nach jedem Eintragen wurde diese Öffnung mit einem anderen kleinen Stopfen geschlossen.

Bei den Schmelzen mit höherem Calciumgehalte (von etwa 25 Atomprozent Ca an) machte sich eine starke Saigerung bemerkbar, die aber bei stetigem Umrühren der Schmelze bis zur Ausscheidung der ersten Krystalle beseitigt werden konnte.

#### Das Zustandsdiagramm.

Wie bei den Calcium - Zinklegierungen, steigt die Schmelzkurve der Calcium - Bleilegierungen vom Schmelzpunkte des reinen Bleis steil in die Höhe.

Der Schmelzpunkt des Bleis wird durch Calcium nicht merklich erniedrigt, denn in Legierungen mit 9.2 bis 24.6 Atomprozent Ca

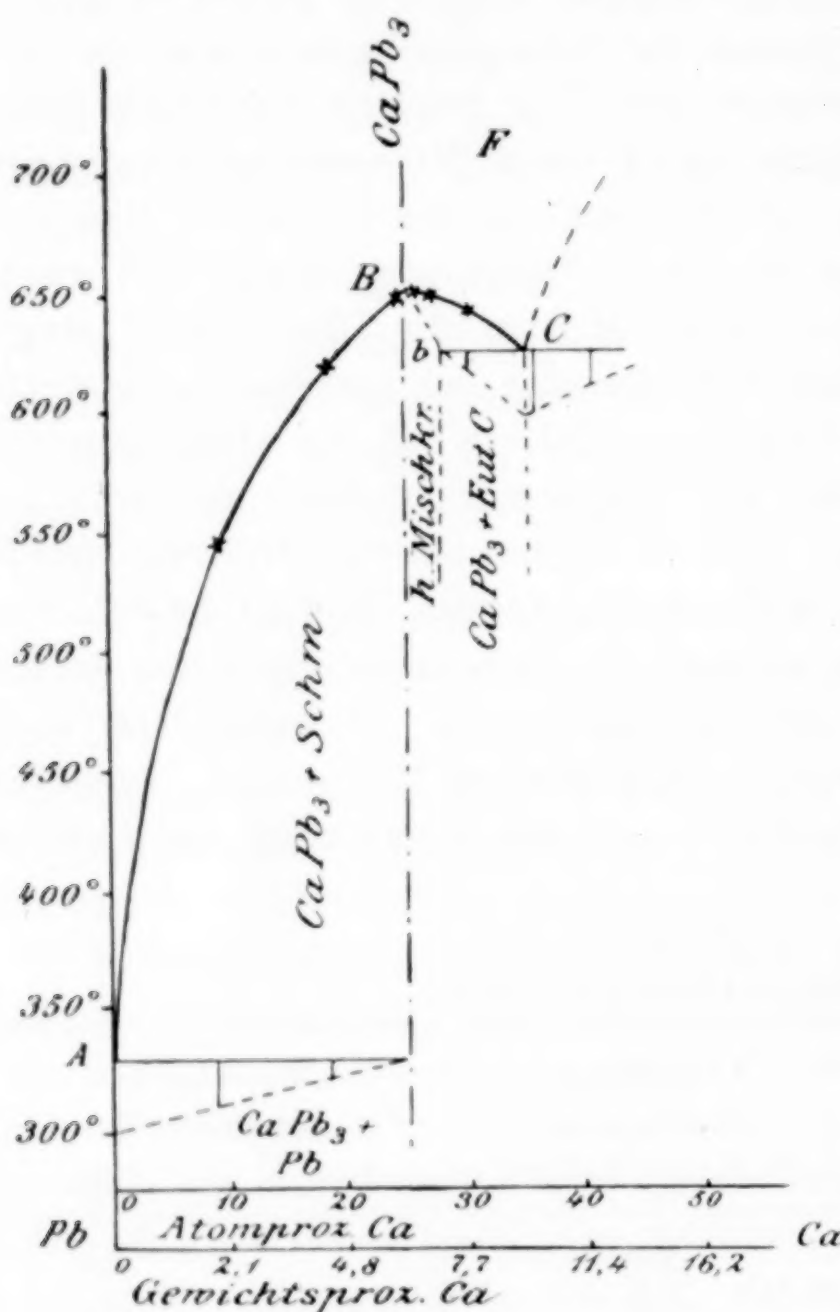


Fig. 5.

wurde zum Schluß der Krystallisation ein Haltepunkt bei dem Schmelzpunkt des reinen Bleis beobachtet. Mit steigendem Calciumgehalte wird die Menge des auskrystallisierenden Bleis kleiner. Auf dem Kurvenaste *AB* scheidet sich primär eine Verbindung aus, deren Zusammensetzung sich auf folgende Weise bestimmen läßt:

1. Die Schmelzkurve hat zwischen 24.6 und 26.4 Atomprozent Ca ein ausgeprägtes Maximum.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 331° wird bei 25.5 Atomprozent Ca Null.



Das Mittel aus diesen Bestimmungen beträgt 25.5 Atomprozent, während die Formel  $\text{CaPb}_3$  25 Atomprozent Ca verlangt.

Der Abbrand der Legierungen bis etwa 30 Atomprozent Ca ist unbedeutend. Die Analyse der Legierung mit 6.4% (26.0 Atomprozent) Ca, welche unter dem Mikroskope vollständig homogen erscheint, ergab einen Calciumgehalt von 6.5%. Der Unterschied von 0.1% kann auf einen Versuchsfehler zurückgeführt werden.

Da die Legierungen mit 26 und 26.4 Atomprozent Ca homogen erscheinen und das Eutektikum *C* der Extrapolation nach bei 27.5 Atomprozent Ca verschwindet, so ist anzunehmen, daß zwischen *B* und *b* sich  $\text{CaPb}_3$ -reiche Mischkrystalle bilden.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 36.2 und 41.2 Atomprozent Ca finden sich nur Haltepunkte bei der Temperatur der eutektischen Krystallisation; die Knicke, welche der Temperatur der primären Ausscheidung einer neuen Krystallart von unbekannter Zusammensetzung entsprechen würden, konnten nicht gefunden werden. Das bei 625° schmelzende Eutektikum *C* enthält etwa 35 Atomprozent Ca.

Die mikroskopische Struktur der Calcium-Bleilegierungen entspricht dem Verlauf ihrer Krystallisation. Die Legierungen zwischen 0 und 24.6 Atomprozent Ca zeigen auch ungeätzt unter dem Mikroskope helle abgerundete Krystalle der Verbindung  $\text{CaPb}_3$ , umgeben von dunkleren Bleimassen. Die Legierung mit 30.6 Atomprozent Ca besteht aus Polyedern der Verbindung  $\text{CaPb}_3$ , umgeben von Lamellen des Eutektikums *C*, welches an der Luft rasch dunkel wird. Die Legierungen mit 36.2 und 41.2 Atomprozent Ca bestehen aus primär ausgeschiedenen dunklen abgerundeten Krystallen der Krystallart von unbekannter Zusammensetzung, umgeben vom Eutektikum *C*.

Die Legierungen mit einem Gehalt an Calcium bis 4% sind härter als reines Blei und nicht brüchig, dagegen sind die Legierungen mit höherem Calciumgehalte brüchig.

Die Legierungen von 0 bis 6% Ca und auch die Verbindung  $\text{CaPb}_3$  werden weder von kaltem noch heißem Wasser merklich zersetzt; die Legierungen mit größerem Calciumgehalte zersetzen Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

Die calciumarmen Legierungen erhalten sich einige Zeit im Exsiccator unverändert, dagegen zerfallen auch im Exsiccator die calciumreichen Legierungen (von etwa 10% Ca ab) nach einiger Zeit in ein schwarzes Pulver.

### Calcium-Zinn.

Nach MOISSAN<sup>1</sup> verbindet sich Zinn, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, mit Calcium unter Bildung einer weissen krystallinen Zinn-Calciumlegierung, welche 3.82% Calcium enthält und kaltes Wasser sehr langsam zersetzt.

Die Calcium-Zinnlegierungen wurden von mir auf dieselbe Weise hergestellt, wie die Calcium-Bleilegierungen. Die Auflösung des Calciums in geschmolzenem Zinn findet bei etwa 650° statt, wobei die Temperatur der Schmelze bis etwa 900° steigt. Die Schutzhöhren des Thermoelementes wurden von den calciumreichen Legierungen sehr oft zerstört.

### Das Zustandsdiagramm.

Die Schmelzkurve der Calcium-Zinnlegierungen ist derjenigen der Calcium-Bleilegierungen ausserordentlich ähnlich.

Tabelle 6.  
Calcium-Zinnlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temperatur des Beginnes der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	
Gewichts-%	Atom-%		Temp.	Zeit
0	0	232°		11.0'
0.8	2.2	(322)	233°	10.0
2.3	6.7	(450)	232	8.5
6.5	17.1	577	232	5.5
9.5	23.6	617	231	1.6
10.3	25.7	623		
CaSn <sub>3</sub> . Der Verbindung entspricht 10.10% Ca.				
11.0	26.8	624		
11.4	27.6	620		
12.8	30.4	615	603	3.7
14.9	34.1		604	6.3
16.2	36.4		603	5.9
18.0	39.5		603	4.0

Die Schmelzkurve steigt direkt vom Schmelzpunkte des reinen Zinns bis zum Schmelzpunkte der Verbindung CaSn<sub>3</sub>. Auf dem Kurvenaste *AB* scheiden sich primär die Krystalle der Verbindung

<sup>1</sup> H. MOISSAN, *Compt. rend.* 127, (1898).

$\text{CaSn}_3$ , gewöhnlich mit einer geringen Unterkühlung aus, und das zurückgebliebene Zinn erstarrt sekundär bei seinem Schmelzpunkte.

Die Zusammensetzung der Verbindung liefs sich auf folgende Weise bestimmen:

1. Die Schmelzkurve hat zwischen 23.7 und 26.8 Atomprocente Ca ein ausgeprägtes Maximum.

2. Die der Menge des zurückgebliebenen Zinns proportionale Zeitdauer der Krystallisation bei  $232^\circ$  wird bei 26.0 Atomprocente Ca Null.

Die Zusammensetzung der Verbindung liegt also zwischen 23.7 und 26.8 Atomprocente Ca, während die Formel  $\text{CaSn}_3$  25 Atomprocent. Ca fordert. In Gewichtsprozenten ausgedrückt, beträgt die Verschiebung  $0.2-0.4\%$ . Der Abbrand der Legierungen bis ca. 34 Atomprocente Ca ist sehr klein und eine bedeutende Verschiebung der Zusammensetzung der Verbindung durch Konzentrationsänderung ist ausgeschlossen.

Wie bei den Calcium - Bleilegierungen, ist auch hier anzunehmen, dafs zwischen B und b sich  $\text{CaSn}_3$ -reiche Mischkrystalle ausscheiden.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 36.4 und 39.5 Atomprozenten Ca waren keine Knicke, welche der primären Ausscheidung der Krystallart von unbekannter Zusammensetzung

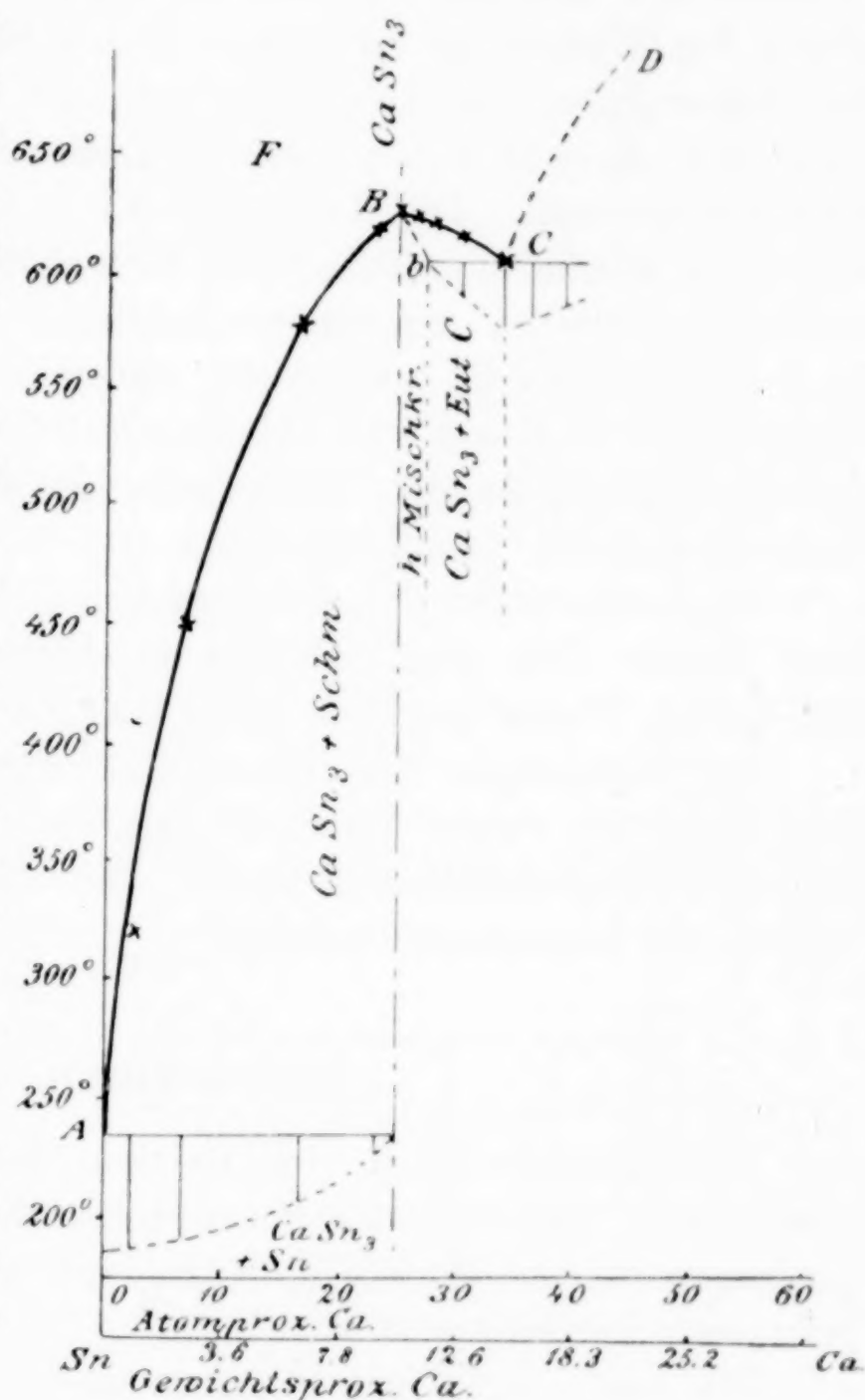


Fig. 6.



entsprechen, zu finden, deshalb ist der Verlauf des Kurvenastes *CD* unbestimmt.

Die mikroskopische Struktur der Legierungen bestätigt die Resultate der thermischen Analyse. Im Gebiete zwischen 0 und 23.7 Atomprozent Ca sieht man an der Luft rasch dunkel werdende Polygone der Verbindung  $\text{CaSn}_3$ , umgeben von Zinnmassen. Die Zinnkrystalle sind mit bloßem Auge als helle Punkte in der dunklen Masse der Verbindung zu sehen. Die frisch polierten Oberflächen der Legierungen mit 25.6, 26.8 und 27.6 Atomprozent Ca zeigen unter dem Mikroskop homogene Polygone, durch feine Linien voneinander getrennt. Die Legierung mit 30.4 Atomprozent Ca besteht aus primär ausgeschiedenen Krystallen, umgeben von einem an einigen Stellen lamellaren Eutektikum. Die Legierung mit 34.1 Atomprozent Ca besteht aus reinem Eutektikum. Die Legierungen mit 36.4 und 39.5 Atomprozent Ca enthalten dunkle abgerundete Krystalle der Krystallart von unbekannter Zusammensetzung, umgeben vom Eutektikum *C*.

Die Legierungen des Calciums und Zinns werden an der Luft nach kurzer Zeit grau. Bereits die Legierung mit 2% Ca wird von kaltem Wasser merklich unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Die Legierungen mit kleinem Calciumgehalte (bis etwa 4% Ca) sind härter als reines Zinn und ziemlich zähe; sie haben einen weissen grobkrySTALLINISCHEN Bruch. Mit steigendem Calciumgehalte werden die Legierungen brüchig.

### Calcium-Wismut.

Nach MOISSAN<sup>1</sup> löst sich Calcium bei Dunkelrotglut im geschmolzenen Wismut unter Feuererscheinung auf. Die entstandene Legierung zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff und eines schwarzen Pulvers.

Die Legierungen des Wismuts und Calciums wurden in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Die ersten Portionen des Calciums lösen sich in der bis auf etwa 700° erhitzten Wismutschmelze unter Feuererscheinung, begleitet von einer kleinen Verpuffung, auf.

Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden von 780° bis 200° verfolgt.

<sup>1</sup> H. MOISSAN, l. c.

Tabelle 7.  
Calcium-Wismutlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temp. des Beginnes der Krystallisation	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt	
Gew.-%	Atom-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	268°				
2.0	10.0	400			264°	8.0'
4.6	20.0		502°	0.7'	260	7.3
7.6	30.0		498	1.0	263	6.3
10.1	37.0		493	1.2	265	5.4

Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, haben die Abkühlungskurven der Legierungen bis 37 Atomprozent Ca Haltepunkte ungefähr um 5° tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Wismuts, wobei die Zeitdauer der Haltepunkte mit steigendem Calciumgehalte abnimmt. Diese kleine Erniedrigung des Schmelzpunktes von Wismut spricht dafür, daß die eutektische Schmelze nur sehr wenig Calcium enthält.

Vom eutektischen Punkte *B* steigt die Schmelzkurve bis zum Punkte *C*. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 20.0, 30.0 und 37.0

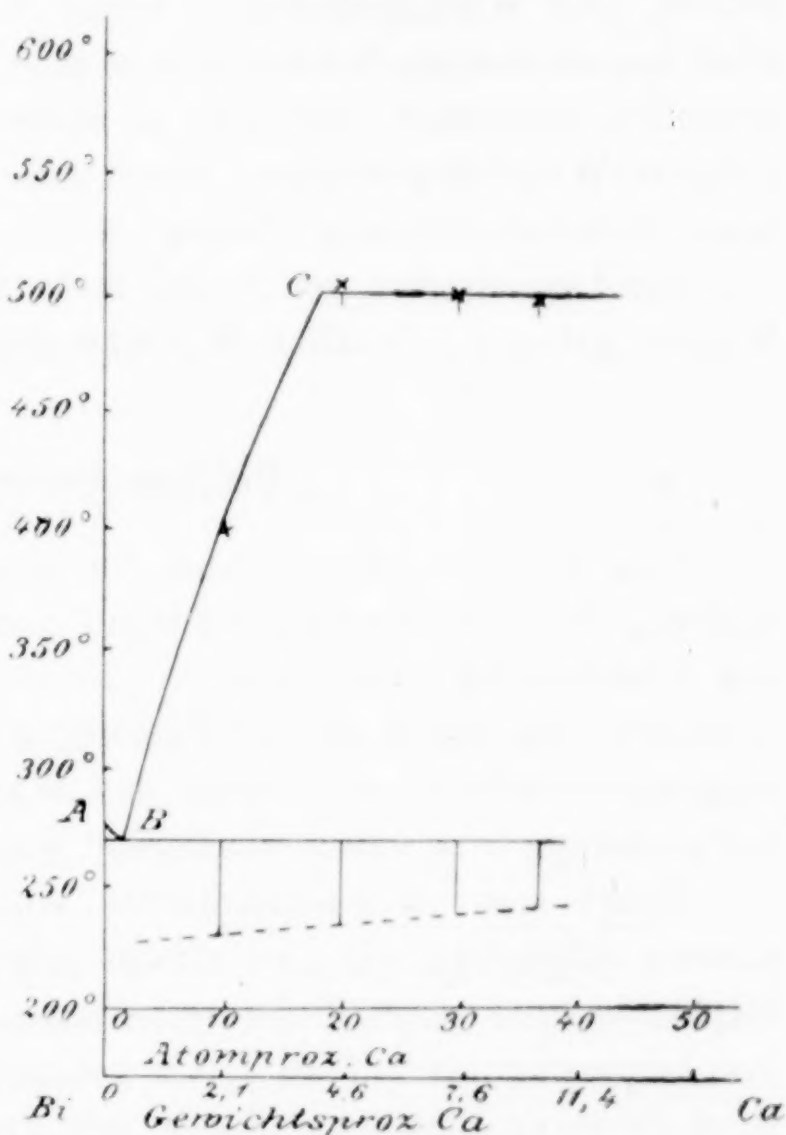


Fig. 7.

Atomprozent Ca sind die primären Knicke nicht zu finden, dagegen aber Haltepunkte bei ungefähr einer und derselben Temperatur (ca. 500°). Es ist also anzunehmen, daß Wismut mit Calcium eine calciumreiche Verbindung bildet; doch war mir die Bestimmung der Zusammensetzung dieser Verbindung nicht möglich, weil die Darstellung von homogenen Legierungen höherer Konzentrationen mir immer mißlang.

Unter dem Mikroskop sieht man auf der ungeätzten polierten Oberfläche der Legierungen dunkle nadelförmige Krystalle einer Krystallart von unbekannter Zusammensetzung, umgeben von sekundär krystallisiertem, wismutreichem Eutektikum. Diese Nadeln sind an der polierten Oberfläche der Legierungen mit bloßem Auge zu sehen. Von feuchter Luft werden sie schnell angegriffen, blähen sich auf, treiben das sie umgebende Wismut etwas in die Höhe und fallen als schwarzes Pulver aus dem sie umgebenden Netzwerk von Wismut heraus. Dieser Prozeß vollzieht sich an der Luft ziemlich schnell, so daß in 2—3 Tagen die Legierungen in ein schwarzes Pulver und Wismutstückchen zerfallen. Aber auch im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure geht dieser Zerfall, wenn auch erheblich langsamer, vor sich; es scheint also, daß der Zerfall der Calcium-Wismutlegierungen durch eine Umwandlung, begleitet von einer Volumausdehnung, bedingt ist.

Die Legierungen mit 2 und mehr Proz. Calcium entwickeln, in Wasser gebracht, deutlich Wasserstoffgas.

### Calcium-Antimon.

CARON<sup>1</sup> stellte eine Calcium-Antimonlegierung, die 7.6 % Calcium enthielt, durch Zusammenschmelzen einer Antimon-Natriumlegierung mit Chlorcalcium her. Die in dieser Weise erhaltene Legierung oxydierte sich rasch an der Luft und zersetzte bei einem 5 % übersteigendem Gehalte an Calcium das Wasser mit Lebhaftigkeit, unter Entwicklung von antimonhaltigem Wasserstoffgase.

Trägt man in geschmolzenes Antimon bei 700° Calcium in kleinen Stückchen ein, so erfolgt jedes Mal eine ziemlich heftige Explosion und eine Feuererscheinung. Wenn der Calciumgehalt der Legierung bis auf 10 % Ca gestiegen ist, so beginnt die Legierung an ihrer Berührungsfläche mit der Luft zu erglühen, wobei sich eine harte Oxydationsschicht bildet, welche von dem Schutzrohr des Thermoelementes nicht mehr durchstoßen werden kann.

Ein Zusatz von Calcium erniedrigt den Schmelzpunkt des Antimons, und zwar höchstens bis etwa 585°, der eutektischen Temperatur, bei welcher die Schmelze mit etwa 8 % Ca im Gleichgewicht mit Antimonkrystallen und einer Verbindung von unbekannter Zusammensetzung ist. Die Krystallisation beginnt in den

<sup>1</sup> H. CARON, l. c.



Tabelle 8.  
Calcium-Antimonlegierungen.

Calciumgehalt der Legierungen		Temperaturen des Beginnes der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	
Gewichts-%	Atom-%		Temp.	Zeit
0	0	631°		
1.0	2.9	625	585°	0.4'
2.0	5.8	621	583	0.7
6.1	16.3	607	588	4.0
7.6	19.9	602	584	4.8
9.1	22.8	610	587	6.5

Legierungen von 0—8% Ca, wie beim reinen Antimon, erst nach einer Unterkühlung von 2—20°.

Auf der ungeätzten, polierten Oberfläche der Legierungen zwischen A und B sieht man unter dem Mikroskop die hellen Polygone der Antimonkrystalle, umgeben von einem grobkörnigen, teilweise lamellaren Eutektikum.

Die Calcium - Antimonlegierungen mit kleinem Calciumgehalte haben die Farbe des reinen Antimons und sind sogar weniger brüchig als Antimon. Die Legierung mit 9.0 % Ca ist ebenso brüchig, wie Antimon, und außerdem sehr porös, so daß sie nicht geschliffen werden konnte.

Die polierte Oberfläche der Legierungen mit 1, 2 und 6% Calcium bleibt an der Luft längere Zeit blank. Diese Legierungen zersetzen weder kaltes noch heißes Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Daß die von CARON hergestellte Legierung mit 5% Calcium bereits Wasser unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zersetzte, ist wohl auf den Natriumgehalt der CARONschen Legierung zurückzuführen. Von den von mir dargestellten Legierungen zersetzte erst die Legierung mit 9% Calcium heißes Wasser unter langsamer Wasserstoffentwicklung.

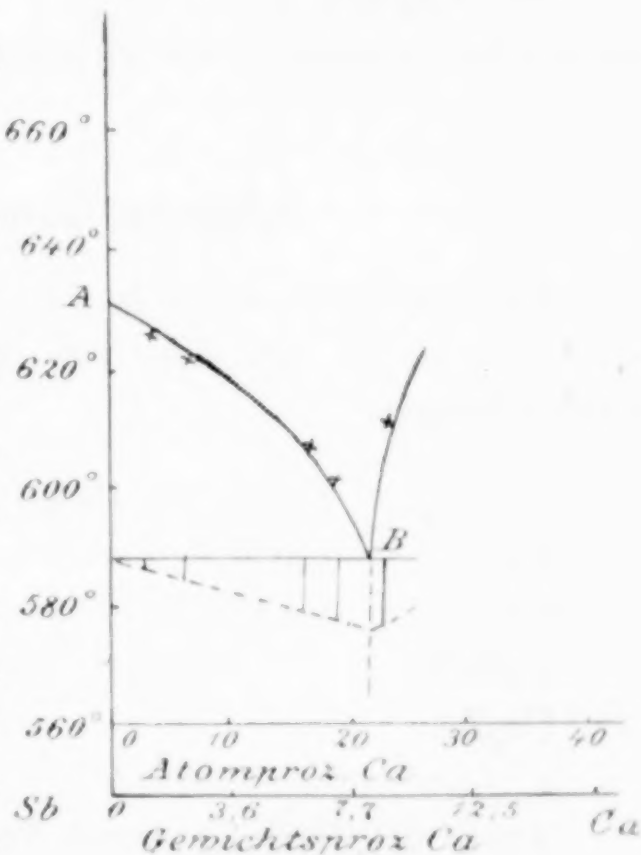


Fig. 8.

Die Versuche, Calcium-Kupferlegierungen herzustellen, mußten infolge der hohen Schmelztemperatur des Kupfers und der starken Oxydierbarkeit der calciumreicheren Schmelzen aufgegeben werden. Beim Eintragen eines Stückchen Calciums in geschmolzenes Kupfer entwickelten sich Calciumdämpfe, die unter Verpuffung verbrannten.

Trägt man 1% Ca in geschmolzenes Cu ein, so wird der Schmelzpunkt des Kupfers um 8°, und beim Eintragen von 5% Ca um 74° erniedrigt, und bei 920° findet sich auf den Abkühlungskurven ein eutektischer Haltepunkt. Auf diesen Legierungen sieht man nach Ätzen der Schlißfläche mit verdünnter Salpetersäure die abgerundeten Kupferkrystallite umgeben von einem feinkörnigen, dunkleren Eutektikum.

Die Legierung mit 1% Ca zersetzt bereits kaltes Wasser unter merklicher Wasserstoffentwicklung.

### Zusammenfassung der Resultate.

Calcium zeichnet sich durch seine hohe Verbindungsfähigkeit aus. Es bildet mit den von mir untersuchten Metallen folgende Verbindungen:

CaZn <sub>10</sub>	CaCd <sub>3</sub>	CaAl <sub>3</sub>	CaTl <sub>3</sub>	CaPb <sub>3</sub>	CaSn <sub>3</sub>
CaZn <sub>4</sub>	CaCd		CaTl(?)		
Ca <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Cd <sub>2</sub> (?)				
CaZn(?)					
Ca <sub>4</sub> Zn					

Auch die Bildung einer Verbindung mit Antimon ist höchst wahrscheinlich, doch konnte ich die Zusammensetzung dieser Verbindung, sowie der Wismutverbindung, nicht feststellen.

Die Verbindungen: CaZn<sub>10</sub>, Ca<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>, CaTl(?), CaPb<sub>3</sub> und CaSn<sub>3</sub> schmelzen unzersetzt zu einer Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung. Die Verbindungen: CaZn<sub>4</sub>, CaZn(?), Ca<sub>4</sub>Zn, Ca<sub>3</sub>Cd<sub>2</sub>(?) und CaTl<sub>3</sub> zerfallen beim Erhitzen in eine andere Krystallart und eine Schmelze. Die Verbindungen CaCd und CaAl<sub>3</sub> bilden sich aus zwei Flüssigkeiten, welche beim Schmelzpunkt der Verbindung miteinander gesättigt sind.

Wie man aus den Formeln ersieht, entsprechen die Formeln von nur zwei Verbindungen den Salzvalenzen (CaZn(?), CaCd). Sehr bemerkenswert ist, daß die Formel CaM<sub>3</sub> sehr häufig auftritt, und

zwar tritt diese Verbindung sowohl beim zweiwertigen Cadmium, als auch beim dreiwertigen Aluminium, beim ein- und dreiwertigen Thallium, beim zwei- und vierwertigen Blei und beim zwei- und vierwertigen Zinn auf.

Zum Schluss erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN meinen aufrichtigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit auszusprechen.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.



## Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts.

Von

OTTO RUFF.

Gemeinschaftlich bearbeitet mit MAX KNOCH und JULIAN ZEDNER.

Zu denjenigen Fluoriden, welche beim Erhitzen aller Voraussicht nach unter Abspaltung von Fluor zerfallen, gehört, der Stellung des Wismuts im periodischen System nach, und der sicher bewiesenen Existenz eines höheren Oxyds des Wismuts zufolge, auch das noch unbekannte, diesem Oxyd entsprechende Fluorid des Wismuts.

Es war nach unseren bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet kaum zu erwarten, daß sich die Darstellung eines solchen wasser- und sauerstofffreien Fluorids aus wässriger Lösung ermöglichen lassen würde. Wir verwendeten daher als Ausgangsmaterial zunächst das wasserfreie „Wismuttrifluorid“,<sup>1</sup> indem wir es erst mit elementarem Fluor, dann mit wasserfreier Flußsäure und flüssigem Chlor bzw. Brom und schließlich mit Antimonpentafluorid und flüssigem Chlor bzw. Brom zur Reaktion zu bringen versuchten; es ließ sich so aber keine weitere Fluorierung des Trifluorids erreichen, wohl in erster Linie infolge der fast völligen Unlöslichkeit des Trifluorids in den letzt genannten Flüssigkeiten.

Ein etwas günstigeres Ergebnis hatten unsere Versuche, Wismuttrichlorid durch elementares Fluor zu fluorieren, indem sie wenigstens die Möglichkeit der Bildung eines wasserfreien höheren Wismutfluorids bewiesen.

Wir ließen die Reaktion in einer engen von einer Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung umspülten Platinröhre verlaufen und erhielten

<sup>1</sup> Wismut selbst wird von elementarem Fluor unter Feuererscheinung in Wismuttrifluorid verwandelt; die Bildung eines höheren Fluorids läßt sich dabei nicht nachweisen.

als Reaktionsprodukt ein Trifluorid, das sehr geringe Mengen eines Jodkalium zersetzenden höheren Fluorids aufwies.

Unter diesen Umständen erschien es uns angebrachter, unter vorläufiger Aufgabe unseres eigentlichen Zieles erst die Wirkung wässriger Flußsäure auf die sogenannte Wismutsäure und das sogenannte Kaliumbismutat zu untersuchen. Wir konnten dies um so unbefangener tun, als wir von den ähnlichen Versuchen von WEINLAND und LAUENSTEIN<sup>1</sup> erst kurz vor Abschluß des nachstehend Mitgeteilten Kenntnis erhielten.

WEINLAND und LAUENSTEIN hatten bereits 1899 das Verhalten der Wismutsäure und des Kaliumbismutats gegen Flußsäure geprüft und gefunden, daß in der Flußsäurelösung dieser Oxyde ein höheres Wismutfluorid, und zwar wahrscheinlich das Wismutpentafluorid anzunehmen sei, konnten aber weder es selbst, noch ein Derivat davon zur Analyse bringen. Es ist uns geglückt, in dieser Beziehung um einiges weiter zu kommen.

Durch Ermittlung der Löslichkeit des Wismuttrifluorids in Flußsäure einerseits und Analyse von Lösungen der Wismutsäure in Flußsäure andererseits konnten wir das gelöste Fluorid mit Sicherheit als ein solches des fünfwertigen Wismuts charakterisieren. Die sehr unbeständige, farblose Lösung dieses Fluorids zersetzte sich beim Eindampfen auch in bestem Vakuum, und es hinterblieb ein dunkelbraunes Oxydtrifluoridgemisch; setzte man vor dem Eindampfen aber Kaliumfluorid hinzu, so erhielt man bei Verwendung von einem Molekül Kaliumfluorid auf ein Atom fünfwertiges Wismut eine sich allmählich gelb färbende, schließlich sirupdick werdende Lösung und zuletzt ein blasig-festes, gelbes, mikrokristallines Oxyfluorid der mittleren empirischen Zusammensetzung  $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}_7 \cdot 3 \text{KF}$  von äußerlich zwar einheitlichem Aussehen, dessen Charakterisierung als chemisch-einheitliche Verbindung aber dahingestellt bleiben mußte; bei Verwendung von 3 Molekülen Kaliumfluorid ergab sich eine bis zum Schluß des Eindampfens farblos bleibende Lösung, aus der sich beim Stehen im Eisschrank sehr gut ausgebildete farblose, derb prismatische Krystalle der Zusammensetzung  $\text{BiOF}_3 \cdot 3 \text{KF}$  ausschieden; an feuchter Luft färbten sich dieselben sofort gelb und neigten ebenso wie das vorher erwähnte Oxyfluorid zu fast explosionsartiger Zersetzung. Da das letzt genannte Oxyfluoridsalz auch aus sehr stark flußsaurer

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 20, 46.

Lösung (60%) erhalten wird, so ist anzunehmen, daß auch das noch in Flußsäurelösung befindliche Wismut in der Lösung nur zum kleinsten Teil als Pentafluorid, viel mehr als Oxytrifluorid, enthalten ist.

Hiermit war die Fünfwertigkeit des Wismuts in den aus „Wismutsäure“ und Bismutat erhältlichen Lösungen einwandfrei sicher gestellt, und die Schlussfolgerungen von HUTCHINS jr. und VICTOR LENHER,<sup>1</sup> daß Wismuthalogenverbindungen, in denen Wismut mehr als dreiwertig auftritt, nicht existenzfähig seien, als unrichtig erwiesen. Wir versuchten nun, diesen Erfolg nach Möglichkeit auch zur Aufklärung der Natur unserer Ausgangsmaterialien, nämlich der „Wismutsäure“ und des „Kaliumbismutats“ zu verwerten, die nach den Untersuchungen von GUTBIER und seinen Schülern<sup>2</sup> recht zweifelhaft geworden ist. Kamen doch die letzt genannten Forscher, entgegen dem mancherlei Positiven früherer Arbeiten auf Grund ihrer eigenen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß durch Oxydation von Wismutverbindungen mittels Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge oder auf elektrolytischem Wege oder mittels Kaliumferricyanid einheitlich zusammengesetzte Produkte nicht erhalten, und daß aus deren Oxydationsprodukten unmöglich irgendwelche wohl definierten chemischen Verbindungen isoliert werden könnten; sie sprechen selbst von der Nichtexistenz einer Wismutsäure und eines Kaliumbismutats.

Es ließen sich aus unseren Lösungen von Wismutoxyfluorid durch Verdünnen mit Wasser (wenn nicht zu stark sauer s. u.) oder Ansäuern mit Salpetersäure bzw. Fällen mit Kali- oder Natronlauge rotbraune bzw. gelbe Niederschläge erhalten, welche aus saurer Lösung alkalifrei, aus alkalischer alkalihaltig waren, im übrigen aber nur Wismut und Sauerstoff enthielten. Die alkalifreien Präparate erwiesen sich als sehr empfindlich gegen Temperatureinflüsse und schon bei Zimmertemperatur zersetzlich; ihr Gehalt an fünfwertigem Wismut erreichte bei vorsichtigem Arbeiten bis zu 90% (gewöhnlich 72—80%) des Gesamtwismutgehaltes. Die alkalihaltigen Präparate waren haltbarer, und es machte darum keine besonderen Schwierigkeiten, solche mit 95—98% fünfwertigem Wismut zu bereiten; ihr Alkaligehalt betrug je nach der Auswaschzeit etwa 1 Mol. Alkalioxyd auf 1 At. Wismut oder weniger. Auf die Be-

<sup>1</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 31—33.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 48, 162, 294; 49, 432; 50, 210; siehe daselbst auch alle älteren Literaturhinweise, besonders DEICHLER, *Z. anorg. Chem.* 20, 102.



stimmung des Wassergehaltes unserer Produkte legten wir ihrer Zersetzlichkeit halber keinen Wert; sie wurden stets noch feucht zur Analyse gebracht.

Aus diesen Versuchen ergab sich ganz eindeutig, daß die braunen bis gelben Niederschläge, welche man aus Lösungen von fünfwertigem Wismut in Flusssäure erhalten kann, ein hydratisches Wismutpentoxyd von amphoterem Charakter enthalten, dessen gelbe Alkaliverbindung, wie dessen saure Lösungen durch Wasser hydrolytisch gespalten werden.

Wir stehen nicht an, diese Auffassung auch auf die mittels Chlor und Kalilauge oder elektrolytisch oder mittels Kaliumferri-zyanid und Wismuttrioxyd erhältlichen Produkte in der Form zu übertragen, daß wir auch sie als Alkalisalze mehr oder minder stark hydratisierten Wismutpentoxyds betrachten, welche infolge der bei ihrer Herstellung verwandten höheren Temperatur und längeren Zeit, wohl aber auch (bei den mittels Chlor bereiteten Präparaten) infolge der Gegenwart von Chlorionen während der Herstellung einen mehr oder minder starken Gehalt an Wismuttrioxyd aufweisen; gerade der letztere dürfte sich um so stärker geltend machen, je geringer die Alkalihydroxydkonzentration ist; denn wismutpentoxydhaltige Präparate geben mit Alkalichloridlösungen Chlor, schon ehe deren Hydroxylionengehalt unter denjenigen reinen Wassers heruntergeht.

Was nun schliesslich das sogenannte Wismuttetroxyd anlangt, so schliessen wir uns auf Grund der bei dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen der Ansicht GUTBIERS und seiner Schüler gerne an, daß das sogenannte Wismuttetroxyd bzw. dessen Hydrate zurzeit noch ebensowenig bestimmt charakterisierte Substanzen sind, wie die sonstigen in der älteren Literatur gelegentlich genannten Oxyde; gleichwohl scheint es uns nicht unwahrscheinlich, daß ein Wismuttetroxyd in den so benannten Oxyden als selbständige chemische Verbindung auch wirklich enthalten ist; denn die Sauerstoffabspaltung der sauerstoffreicheren Oxyde verläuft offenbar diskontinuierlich und kommt dann zu einem gewissen Stillstand, wenn etwa die Zusammensetzung  $\text{BiO}_2$  erreicht ist.

#### Experimentelles.

Ausgangsmaterialien: Wir verwendeten sogenanntes Kaliumbismutat, welches wir uns aus frisch gefälltem Wismuthydroxyd mittels Chlor in Gegenwart von Kalilauge (spez. Gew. 1.4) bei Siede-

hitze herstellten. Wenn es sich nicht um die Herstellung eines Präparates mit höchstmöglichem Gehalt an fünfwertigem Wismut handelt, wenn vielmehr ein solcher mit ca. 85% genügt, so kann man hierbei mit erheblich geringeren Alkalimengen auskommen, als DEICHLER angegeben hat.

Wir verfahren wie folgt:

100 g frisch gefälltes, gut gewaschenes und abgepresstes, feuchtes Wismuttrioxyd wurden in 500 g 40% iger Kalilauge aufgeschlemmt, siedend heiß unter lebhaftem Umrühren chloriert, bis eine kräftige Gasentwicklung und starkes Schäumen eintrat und dann auf Eis gegossen; das braune Oxyd wurde auf einem Koliertuch abfiltriert, gewaschen, abgepresst, analysiert und in noch feuchter Form als Paste, „Oxydpaste“, verwendet.

Analysenbeispiel. 0.504 g Substanz gaben 17.1 ccm  $O_2$  (21° C, 776.4 B.) und 0.3705 g  $Bi_2O_3$  entsprechend 87.6%  $Bi^V$  vom Gesamt-Bi-Gehalt.

Sollte die Rohwismutpentoxypaste möglichst frei von Alkali zur Verwendung kommen, so wurde das Alkali durch Behandeln der Paste mit Wasser und 15% iger Salpetersäure bei 0° möglichst entfernt, wobei der Pentoxydgehalt meist etwas zurückging.

Zum Lösen der Rohpaste diene uns die käufliche 35 bis 40% ige reine Flusssäure; dieselbe ist aber zum Lösen alkaliärmer oder -freier Oxyde zu schwach und wurde deshalb für diese durch Zudestillieren von wasserfreier Säure (aus  $KF.HF$ ) auf ca. 60% gebracht.

Analytisches. Den Gehalt unserer Präparate an höher als dreiwertigem Wismut haben wir im folgenden stets in Prozenten fünfwertigem Wismut vom Gesamtwismutgehalt angegeben. — Wir ermittelten ihn in den alkalifreien Oxydpasten durch einfaches Erhitzen dieser in engen Glasröhren und Messen des entwickelbaren Sauerstoffes in einem Azotometer einerseits und Bestimmen des Gesamtwismutgehaltes im Rückstand durch Fällens seiner salpetersauren Lösung mit Ammoniumcarbonat andererseits. — Die alkalihaltigen Pasten verloren ihren Sauerstoff erst beim Erhitzen auf Rotglut vollständig; sie wurden darum in einem kleinen auf 0° gehaltenen Fraktionierkölbchen (30 ccm) mit aufgeschliffenem Tropftrichter, angeschmolzenem Siedeaufsatz, angeschliffenem Kühler und doppelter Vorlage mit verdünnter Salzsäure von 0° vollständig gelöst<sup>1</sup> und dann durch Erhitzen in Chlor, welches in die mit Jod-

<sup>1</sup> Verfährt man anders, so bildet sich neben Chlor infolge der Reaktionswärme auch Sauerstoff, der natürlich der Bestimmung entgeht.



kaliumlösung beschickte Vorlage übergetrieben wurde, und in Wismuttrichlorid zerlegt; die Jodlösung wurde titriert, das Wismut aus der Lösung als Sulfid gefällt und als solches gewogen. — Die Lösungen in Flusssäure wurden in einem Platingefäß an einem WAGNERSchen Azotometer mit Wasserstoffsuperoxydlösung zersetzt. Die Menge des entwickelten Sauerstoffes ergab den Gehalt an fünf-wertigem, diejenige des in der Zersetzungsflasche ausgeschiedenen Trifluorides denjenigen an Gesamtwismut.

Die Bestimmung des Fluors geschah in dem nach HÄBERLEIN modifizierten Apparat von FRESSENIUS als Siliciumtetrafluorid, diejenige des Alkalis, nach Entfernung des Wismuts als Sulfid, durch Eindampfen des Filtrats und Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure.

#### Die Lösung von Wismutpentoxyd in Flusssäure, Wismut-oxyfluoride.

Die feuchten, möglichst alkalifreien Oxydpasten wurden langsam in eisgekühlte ca. 60% ige Flusssäure eingetragen und lösten sich darin im Verlauf einiger Stunden unter Zurücklassung von weißem Wismuttrifluorid auf; es blieb dabei stets etwa diejenige Menge Wismuttrifluorid ungelöst, welche dem Gehalt der Pasten an dreiwertigem Wismut entsprach. Daß das ausgeschiedene Fluorid wirklich Trifluorid war, ergaben Analysen des mit reiner Flusssäure wiederholt dekantierten und bei 105° getrockneten Produktes.

0.2150 g Substanz ergaben 0.1938 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 0.2200 g Substanz ergaben 0.0672 g  $\text{SiF}_4$ ; 0.2185 g Substanz ergaben 0.0630 g  $\text{SiF}_4$ .

Für  $\text{BiF}_3$  berechnet: 73.3 % Bi, 21.45 % F,

Gef.: 73.2 „ „ 22.25; 21.0 % F.

Wurde das Fluorid bei Zimmertemperatur getrocknet, so enthielt es noch freie Flusssäure, die sich aber an der Luft schon allmählich verlor.

Die Lösungen der Oxydpasten enthalten das Wismut in fast ausschließlich fünfwertiger Form.

Um dies einwandfrei festzustellen, ermittelten wir zunächst die Löslichkeit von frisch gefällttem Wismuttrifluorid in reiner Flusssäure von verschiedener Stärke:

Das Wismuttrifluorid wurde aus Wismutpentoxydlösung in Flusssäure durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gefällt, mit reiner Flusssäure und Wasser wiederholt dekantiert, dann abgepresst, in



noch schwach feuchtem Zustand in die Flufssäure eingetragen und mit dieser in einer Platinflasche 24 Stunden geschüttelt. Die Lösung wurde dann durch einen Platingoochtiiegel vom Ungelösten abfiltriert, mit Salpetersäure zur Entfernung der Flufssäure wiederholt eingedampft, schliesslich mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und nochmals mit Ammoniumcarbonatlösung eingedampft. Das so ausgeschiedene Wismutoxyd wurde auf einem Goochtiiegel zur Wägung gebracht.

100 Teile Flufssäure von 48.8% lösten bei Zimmertemp. 0.005 g  $\text{BiF}_3$ .  
 100 „ „ „ 33.1% „ „ „ 0.004 g  $\text{BiF}_3$ .

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösungen an fünfwertigem Wismut führte zu folgenden Werten:

3 g Lösung, enthaltend ca. 50% freier Flufssäure, entwickelten mit Wasserstoffsuperoxydlösung zersetzt 41.2 ccm  $\text{O}_2$  (red.) = 0.0589 g  $\text{O}_2$ , entsprechend 0.3836 g  $\text{Bi}^V$  und ergaben nach dem Lösen des Trifluorids in Salzsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff 0.4784 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , entsprechend 0.3887 g Gesamt-Bi; sie enthielten also 98.7%  $\text{Bi}^V$  oder: 3 g Lösung mit ca. 40% Flufssäure, in gleicher Weise behandelt ergaben 34.14 ccm  $\text{O}_2$  (red.) = 0.3179 g  $\text{Bi}^V$  und 0.3994  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  = 0.3247 Gesamt-Bi, also 98%  $\text{Bi}^V$ . Da diese Lösungen in Platingefässen infolge einer katalytischen Einwirkung des Platins unter Ausscheidung von Trifluorid und Entwicklung von Sauerstoff verhältnismässig rascher Zersetzung unterliegen und daher in jedem Moment an Wismuttrifluorid übersättigte Lösungen darstellen, so ist durch diese Analysen die reine Fünfwertigkeit des Wismuts in derartigen Flufssäurelösungen einwandfrei dargetan.

Die Eigenschaften dieser Lösungen haben WEINLAND und LAUENSTEIN zum Teil schon beschrieben. Sie sind vollkommen farblos und überaus leicht zersetzlich. Sie werden schon von dem Platin, in dem sie bereitet und eventuell aufbewahrt werden müssen, unter Entwicklung von Sauerstoff und Ausscheidung von Wismuttrifluorid katalytisch zersetzt, um so schneller, je rauher dessen Oberfläche ist, und lassen sich nur bei niedrigerer Temperatur und in Flufsspatgefässen länger aufbewahren.

Bei allen Reaktionen der Lösung, in denen die starke Oxydationswirkung des fünfwertigen Wismuts zur Geltung kommt, scheidet sich Wismuttrifluorid aus. Die Lösung zersetzt sich mit Wasserstoffsuperoxyd und dessen Salzen stürmisch nach der Gleichung  $\text{BiOF}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{BiF}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , langsamer mit Silberoxyd und neutralen

Silbersalzen unter Ausscheidung von metallischem Silber und Wismuttrifluorid. Mit Salzsäure entwickelt sie sofort Chlor. Mangansalze werden ohne weiteres zu Übermangansäure oxydiert. Chromsäure wird aber nicht in Überchromsäure übergeführt.

Das fünfwertige Wismut zeigt demnach ein höheres Oxydationspotential als die Übermangansäure, ein niedrigeres als Wasserstoffsuperoxyd und die Überchromsäure.

Organische Substanzen werden gleichfalls rasch oxydiert. So entsteht aus Alkohol Aldehyd, aus Essigsäure Kohlensäure u. : m.

Dem in der Lösung enthaltenen Fluorid liegt ein Wismutpentoxyd von amphoterem Charakter zugrunde:

Dessen schwach basische Natur erkennt man beim Verdünnen der an Wismutpentoxyd gesättigten sauren Lösungen mit viel Wasser; sie färben sich daraufhin erst gelb, dann tief braunrot, wohl infolge Bildung kolloidaler Lösungen und nach einiger Zeit (rascher auf Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure) scheidet sich ein dunkelrotbrauner flockiger Niederschlag aus, der neben etwas Wismuttrifluorid nur Wismutpentoxyd und etwas -trioxyd enthält; dessen schwach saure Natur zeigt sich beim Eintropfen der Lösungen in Natronlauge, wobei ein rein-gelber, nach dem Trocknen braungelber alkalihaltiger Niederschlag ausfällt, aus dem sich das Alkali durch andauerndes Auswaschen mit Wasser gleichfalls fast vollständig wieder entfernen läßt. (Näheres siehe unten.) Das ganze Verhalten dieser Wismutpentoxydlösungen gleicht demjenigen der entsprechenden Bleidioxidlösungen in auffallendster Weise.

Verdampfen der Lösungen. Nachdem der Gehalt der Lösungen an Wismutpentoxyd ermittelt und ihre Zusammensetzung in der jeweils gewünschten Weise reguliert war, kamen sie in eine sorgfältig geglättete Platinschale; diese wurde in eine Kupferretorte eingesetzt, deren Helm in eine durch eine Kältemischung gekühlte Kupfervorlage und dann zu einer mit festem Kaliumhydroxyd gefüllten Glasvorlage führte; hieran schloß sich ein Manometer und eine rotierende Ölluftpumpe, welche das nötige Vakuum von höchstens 6—10 mm dauernd aufrecht zu halten gestattete. Die Kupferretorte stand in einem Wasserbad, dessen Temperatur zu Anfang 40° betrug, gegen Schluß der Verdampfung aber auf Zimmertemperatur erniedrigt wurde; um das Verdampfen der Lösung zu beschleunigen, wurde durch einen seitlichen Tubus der Retorte noch ein Strom trockener Luft über die zu verdampfende Lösung geleitet.

Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand war ein anderer,



je nachdem die Lösung Alkalifluorid enthielt oder nicht und je nach dessen Menge.

Beim Verdampfen von alkaliarmen Lösungen blieb aus der schliesslich gelb werdenden klaren Lösung ein dunkelbrauner Körper zurück, dessen Analyse z. B. folgendes Resultat ergab:

0.7313 g Substanz ergaben beim Erhitzen 9.35 ccm Sauerstoff (korr.) = 1.83 %.

0.1463 g Substanz ergaben 0.1459 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  = 81.1 % Bi; 0.3571 g Substanz ergaben 0.0654 g  $\text{SiF}_4$  = 13.33 % F; 0.293 g Substanz ergaben 0.0065 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 0.73 % Na.

Unter der Annahme, dass das Fluor zunächst teils an das Natrium, teils an das dreiwertige Wismut gebunden war, berechnete sich hieraus etwa folgende Zusammensetzung:



Es hatten sich also beim Verdampfen unter starker Zersetzung und Ausscheidung von Wismuttrifluorid eine grosse Menge von Oxyden ausgeschieden.

Setzte man der Lösung vor dem Verdampfen etwa 1 Molekül Alkalifluorid auf 1 Molekül Wismutpentoxyd hinzu, so blieb beim Verdampfen erst eine dicke, gelbe Lösung, welche von dem bis dahin ausgeschiedenen Trifluorid abgegossen wurde, und aus dieser dann ein safrangelber, blasiger, mikrokristalliner Rückstand, der noch 92—96 % seines Gesamtwismutgehaltes in fünfwertiger Form enthielt; derselbe zersetzte sich bei unvorsichtigem Reiben mit einem Platinspatel oder Glasstab unter starker Erwärmung und Sauerstoffentwicklung und hinterliess danach eine rein weisse Masse, bestehend aus Wismuttrifluorid und Alkalifluorid. Die Zusammensetzung dieser Substanz schwankte etwas mit den einzelnen Darstellungen, vor allem wohl deshalb, weil es der leichten Zersetzlichkeit ihrer Lösung halber nicht möglich war, den Gehalt an Alkalifluorid bis zum Schluss des Verdampfens exakt einzuhalten; deren Einheitlichkeit war daher nicht sicherzustellen.

Die Analysen zweier Substanzen verschiedener Darstellung ergaben z. B.:

I. 1.0673 g Subst.: 32.73 ccm  $\text{O}_2$  (korr.) = 4.38 % O; 0.2134 g Subst.: 0.1622 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  = 61.74 % Bi; 0.4131 g Subst.: 0.1120  $\text{SiF}_4$  = 19.74 % F; 0.9655 g Subst.: 0.2972 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = 13.82 % K.



II. 0.3135 g Subst.: 10.02 ccm  $O_2$  (korr.) = 4.52%  $O_2$ ; 0.2043 g Subst.: 0.1601 g  $Bi_2S_3$  = 63.70% Bi; 0.4223 g Subst.: 0.1092 g  $SiF_4$ ; 1.2061 g Subst.: 0.3165 g  $K_2SO_4$  = 11.78% K.

Unter der Annahme, daß alles Kalium als Kaliumfluorid und das dreiwertige Wismut als Wismuttrifluorid vorliegt, ergibt sich aus vorstehenden Daten etwa folgende Zusammensetzung des gelben Stoffes:

I.  $0.913 Bi_3O_4F_7 + 3.55 KF + 0.22 BiF_3$ .

II.  $0.943 Bi_3O_4F_7 + 3.02 KF + 0.22 BiF_3$ .

Er enthielte danach ein ziemlich kompliziert zusammengesetztes Wismutoxyfluorid-Kaliumfluorid:  $Bi_3O_4F_7 \cdot 3 KF$ .

Was die Eigenschaften des neuen Präparates anlangt, so färbt es sich beim Erhitzen auf 62° schwarzbraun und bläht sich bei 91° plötzlich auf unter Entwicklung von Sauerstoff und Entfärbung. Mit Wasser oder Ammoniak in Berührung bleibt es zunächst unverändert, färbt sich aber allmählich dunkelbraun, infolge Abspaltung von Flußsäure und Alkalifluorid, die in Lösung gehen. Die braune Färbung erfolgt etwas rascher bei Zugabe von Natronlauge und sofort bei Zugabe von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure. Erwärmen mit Wasser- oder verdünnten Säuren veranlaßt schon von 40° ab Sauerstoffentwicklung; Salzsäure löst sofort zu Wismuttrichlorid unter stürmischer Chlorentwicklung. Jod mit einem Überschufs der gelben Substanz fein zerrieben und mit verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen, wird zu Jodsäure oxydiert; Mangansalzlösung bildet bei Zusatz von Salpetersäure sofort Übermangansäure.

Wurde die Menge des Alkalifluorids vor dem Eindampfen so bemessen, daß auf 1 Mol. Wismutpentoxyd etwa 3 Mol. Alkalifluorid kommen, so hinterblieb an Stelle der gelben Substanz farbloses schön krystallisierendes Salz.

Das Alkalifluorid wird der erst analysierten Lösung am besten vor dem Eindampfen in Form des sauren Salzes zugesetzt, die Lösung dann bis auf einige Kubikzentimeter eingeeengt, von dem inzwischen ausgeschiedenen Trifluorid abgegossen und dann im Eisschrank zur Krystallisation beiseite gestellt. Schon nach einigen Stunden konnten die großen farblosen Krystalle von anscheinend monoklinem Habitus mittels eines Platinspatels aus der Mutterlauge herausgehoben und durch rasches Hin- und Herschieben auf Filtrierpapier mit einem

Platinspatel getrocknet und abgepresst werden; wurden sie einfach auf das Filtrierpapier gebracht und abgepresst, so erfolgte eine fast explosionsartige Zersetzung zu Wismuttrifluorid, Alkalifluorid und Sauerstoff unter vorübergehender Gelbfärbung, d. h. unter Bildung offenbar desjenigen Produktes, das dem obengenannten Oxyfluorid seine gelbe Farbe verleiht. Die Analyse des neuen Salzes bereitete einige Schwierigkeiten, da es sich nicht frei von Wismuttrifluorid erhalten liefs; sie führte zu folgenden Daten. Ein besonders schönes Präparat ergab in:

0.7352 g Substanz: 17.85 ccm  $O_2$  (korr.) = 3.47% O; 0.4213 g  $Bi_2S_3$  = 46.5% Bi; 0.4049 g  $K_2SO_4$  = 25.0% K; 0.1377 g Subst.; 0.0498  $SiF_4$  = 26.33% F; Sa. 101.3%. Es berechnete sich hieraus die Zusammensetzung des Salzes zu  $BiOF_3 \cdot 3KF$  mit eventuell 1.2% HF und 1.5%  $BiF_3$ .<sup>1</sup>

[Berechnet für  $BiOF_3 \cdot 3KF$ : O = 3.5%; Bi = 45.7%; K = 25.8% F = 25.0%.]

Ein anderes Präparat, das wie fast alle unsere Präparate durch  $BiF_3$  sichtlich verunreinigt war, ergab in:

1.2293 g Substanz: 27.5 ccm  $O_2$  (korr.) = 3.17% O; 0.7290 g  $Bi_2S_3$  = 47.8% Bi.

1.1472 g Subst.: 0.5742 g  $K_2SO_4$  = 22.5% K; 0.6196 g Subst.: 0.2226 g  $SiF_4$  = 26.2% F; Sa. 99.7%.

Die Zusammensetzung dieses Präparates berechnete sich zu  $BiOF_3 \cdot 3KF$  mit 9.9%  $BiF_3$  und 2.2% HF.

Das neue Salz ist also ein Wismutoxytrifluorid-Kaliumfluorid der Formel  $BiOF_3 \cdot KF$ .

Wie das Kaliumfluorid, so gibt auch das Natriumfluorid ein Doppelsalz; dasselbe krystallisiert aber schlechter und läfst sich daher von dem mit ausgeschiedenen Wismuttrifluorid noch weniger leicht trennen.

Das Wismutoxyfluorid-Kaliumfluorid färbt sich an feuchter Luft rasch gelb, seine Reaktionen sind schon oben als die seiner Lösung beschrieben worden.

#### Das Wismutpentoxyd.

Verdünt man eine möglichst wenig freie Flusssäure enthaltende Wismutoxyfluoridlösung mit viel reinem Wasser, so entsteht eine

<sup>1</sup> Bei Beurteilung der gefundenen Werte muß in Betracht gezogen werden, daß die Fluorbestimmung nicht mit derselben Substanzmenge ausgeführt werden konnte, welche für die übrigen Bestimmungen verwendet worden war.



erst gelbe, dann tiefrotbraun werdende, offenbar kolloidale Lösung; aus der sich allmählich (sofort auf Zusatz von Salpetersäure, Schwefelsäure, Natronlauge usw.) ein rotbraunes, einige Prozente Alkalifluorid haltendes Wismutpentoxyd, gemischt mit Wismuttrifluorid und -trioxyd, absetzt. Dessen Gehalt an fünfwertigem Wismut erreicht kaum mehr denn ca. 70%. Der Verlust an Wismutpentoxyd ist erklärlich, da in den nötigen großen Wassermengen Spuren oxydabler Substanz kaum zu vermeiden sind, und da das Absitzenlassen und Abfiltrieren des Niederschlages verhältnismäßig lange dauert; auch ist es nicht ausgeschlossen, daß die starke Verdünnung der Wismutoxyfluoridlösung eine beschleunigte Zersetzung dieser zur Folge hat, ehe die Ausscheidung des Pentoxyds erfolgt.

Ein nur noch 1—2% Alkalifluorid enthaltendes, aber sonst wenig besseres Pentoxyd wird erhalten, wenn man eine kalte, möglichst konzentrierte, aber an freier Flusssäure arme Lösung von Wismutoxyfluorid-Kaliumfluorid mit kalter, verdünnter, etwa 15% iger Salpetersäure versetzt und das sich alsbald ausscheidende Oxyd so rasch als möglich abfiltriert. In derartig dargestellten Produkten betrug der Gehalt an fünfwertigem Wismut bis zu 76%.

Das reinste Pentoxydpräparat wurde aus dem nachstehend beschriebenen Alkalibismutat durch nicht allzulanges Auswaschen desselben mit reinster, eiskalter ca. 15% iger Salpetersäure und reinem Wasser bis zu neutraler Reaktion dargestellt. Der rotbraune Pentoxydschlamm wurde jedoch nicht abfiltriert, sondern allein durch Dekantation gewaschen und als solcher so rasch als möglich zur Analyse gebracht. Er ergab einen Gehalt von 93.2% Bi<sup>v</sup> und enthielt nur noch Spuren Alkali.

8.1 ccm Thiosulfat  $\frac{1}{10}$  n. = 0.1670 g Bi<sup>v</sup>, 0.2230 g Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 0.1813 g Gesamtwismut.

Nach dem Trocknen bei 100° war sein Gehalt an Bi<sup>v</sup> auf 51.5% gesunken; er blieb auch bei erneutem Erhitzen auf 100° (während  $\frac{1}{2}$  Stunde) innerhalb 1% konstant.

Der Grund für die großen Verluste an Pentoxyd in Gegenwart von Säuren ist offenbar in einer Beschleunigung des Pentoxydzerfalls durch die H-Ionen zu suchen. Das feuchte Wismutpentoxyd ist dunkelbraun, dem Bleidioxhydrat in der Färbung fast gleich; es löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst nicht in 65%-iger Salpetersäure, erwärmt sich aber allmählich mit derselben und bildet dann unter Sauerstoffentwicklung Wismutrinitrat. In konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst es sich



schon bei 0°, und zwar in ersterer unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff, in letzterer ohne eine solche, ihres Gehaltes an Stickoxyden wegen. In verdünnter Flufssäure ist es gleichfalls nur wenig löslich, leicht aber in 60- und mehrprozentiger Säure. Die Lösung gibt die schon oben beschriebenen Reaktionen. Sie entsprachen fast vollkommen, selbst ihrem äufseren Verlauf nach denen des Bleioxyds.

Leichter als die Bereitung eines praktisch reinen Wismutpentoxyds ist diejenige eines fast reinen Natriumbismutats.

Zu dessen Darstellung verfährt man am besten wie folgt: ca. 30 g alkalihaltiger „Rohpaste“ werden durch Anrühren mit kalter verdünnter 15% iger Salpetersäure und wiederholtes Dekantieren mit Salpetersäure und Wasser von Kaliumhydroxyd befreit, auf ein Koliertuch gebracht und abgepresst. Das so dargestellte Pentoxyd wird in ca. 25 ccm kalte 60%-ige Flufssäure eingetragen und mit dieser etwas erwärmt, bis der Rückstand fast weifs geworden ist; die Lösung wird nun auf 0° rasch abgekühlt und durch Eintropfen in eiskalte reine  $\frac{1}{1}$  n. Natronlauge (aus Natrium bereitet) gefällt; der gelbe Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einen von aufsen gekühlten Goochtiiegel abfiltriert, mit kaltem Wasser ein- bis zweimal gewaschen und durch Aufstreichen auf Ton von der noch anhaftenden Mutterlauge möglichst befreit. Das so dargestellte Bismutat enthält 95—98% seines Wismuts in fünfwertiger Form und ausserdem noch etwa 1 Mol. Alkalihydroxyd. Arbeitet man in stärkerer Lauge, so erhält man ein Alkali reicheres, hellgelbes Präparat, wäscht man stärker aus, so verliert es Alkali und färbt sich dunkler, wie aus nachstehenden analytischen Daten des Näheren hervorgeht:

I. Aus  $\frac{1}{1}$  n. Natronlauge, einmal gewaschen und auf Ton gestrichen:

0.2103 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  = 0.1706 g Gesamt-Bi; 15.55 ccm n./10 Thiosulfatlösung = 0.1621 g  $\text{Bi}^v$ ; 0.0661 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 0.0214 g Na.

Hieraus folgt:  $\text{Bi}^v$  = 95.02% vom Gesamt-Wismut:

$\text{Bi} : \text{NaOH} = 1 : 1.13.$

II. Dasselbe zweimal gewaschen (dunkelgelb):

0.2162 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  = 0.1757 g Gesamt-Bi; 16.50 ccm n./10 Thiosulfatlösung = 0.1720 g  $\text{Bi}^v$ ; 0.0589 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 0.0191 g Na.

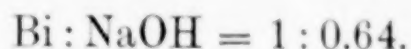
Hieraus folgt:  $\text{Bi}^v$  = 97.91% vom Gesamt-Wismut:

$\text{Bi} : \text{NaOH} = 1 : 0.98.$

III. Dasselbe bis zu neutraler Reaktion der überstehenden Lösung dekantiert (hellbraun):

$0.2014 \text{ g Bi}_2\text{S}_3 = 0.1638 \text{ g Gesamt-Bi}$ ;  $15.52 \text{ ccm n./10 Thiosulfatlösung} = 0.1618 \text{ g Bi}^{\text{v}}$ ;  $0.0581 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 0.0188 \text{ g Na}$ .

Hieraus folgt:  $\text{Bi}^{\text{v}} = 98.8\%$  vom Gesamt-Wismut:



Ebenso wie das Natriumbismutat läßt sich auch ein Kaliumbismutat bereiten.

Das Wismutpentoxyd ist in den Alkalibismutaten mit 1 und mehr Mol. Alkali weit beständiger, als in freier Form; es kann mit Alkalilaugen selbst gekocht werden, ohne wesentlich Sauerstoff zu verlieren und gibt in trockenem Zustand seinen Sauerstoff erst beim Erhitzen auf Rotglut vollständig ab.

Zersetzt man frisch bereitete Alkalibismutatpaste mit eiskalter  $15\%$  iger Salpetersäure, entfernt die Alkalinitratsalpetersäurelösung von dem ausgeschiedenen braunen Pentoxyd durch Dekantieren und Auswaschen und gibt zu dem braunen Rückstand erneut  $15\%$  ige Natronlauge, so verwandelt sich das braune Pentoxyd langsam, rascher beim Erwärmen oder in stärkerer Lauge, wieder zurück in das gelbe Bismutat.

Dieser jederzeit leicht anzustellende Versuch beweist eindeutig den schwachsauren Charakter des Wismutpentoxyds und widerlegt den von GUTBIER und GÜNZ gegen die Existenz eines Bismutats und den sauren Charakter des Pentoxyds erhobenen Einwand, daß Wismutpentoxyd sich überhaupt nicht in Bismutat zurückverwandeln lasse.

Im übrigen sind die Reaktionen der Bismutate natürlich identisch mit denen des Pentoxyds selbst.

*Danzig, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Dezember 1907.

## Über ein Sulfat des dreiwertigen Urans.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und HEINRICH LOEBEL.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

PÉLIGOT<sup>2</sup> erhielt durch Behandlung von Urantetrachlorid im Wasserstoffstrome das Urantrichlorid als eine dunkelbraune schwer flüchtige Substanz. Sie gibt mit Wasser purpurrote sehr unbeständige Lösungen, die sehr schnell unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung eines rotbraunen Pulvers infolge der Rückbildung von Tetrachlorid sich grün färben.

CL. ZIMMERMANN<sup>3</sup> stellte später, dem Vorbilde GUYARDS<sup>4</sup> folgend, durch Reduktion stark salzsaurer Uranlösungen durch metallisches Zink purpurrot gefärbte Lösungen dar, in denen er analytisch die Existenz dreiwertigen Urans nachwies. Er zeigte, daß diese Reduktion nur bei halogenwasserstoffsäuren Lösungen sich vollzieht, in schwefelsäuren Lösungen dagegen beim vierwertigen Uran stehen bleibt und daß Verbindungen eines zweiwertigen Urans auf diesem Wege nicht entstehen.

ALIBEGOFF<sup>5</sup> erhielt dann auf analogem Wege wie PÉLIGOT aus Urantetrabromid das Urantribromid in dunkelbraunen Nadeln und hieraus durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Sulfid des dreiwertigen Urans  $U_2S_3$  als schwarzes amorphes Pulver. Durch Reduktion dieser letzteren Verbindung im Wasserstoffstrome will er alsdann das Sulfid  $US$  dargestellt haben, das als einzige Verbindung eines zweiwertigen Urans besonderes Interesse verdienen

<sup>1</sup> H. LOEBEL, Inaug.-Dissertat., Berlin 1907, S. 21—40.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **43** (1842), 266; *Ann. chim. phys.* [3] **5**, 20.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* **213** (1882), 300.

<sup>4</sup> *Bull. soc. chim.* **1**, 94.

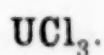
<sup>5</sup> *Lieb. Ann.* **233** (1886), 120.



würde; doch scheinen die Angaben über diese Verbindung für die Existenz derselben nicht definitiv beweisend zu sein.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Halogenverbindungen des Urans wurde versucht das Trichlorid nach PÉLIGOTs Angaben darzustellen. Es zeigte sich hierbei, daß zum Gelingen dieses Versuches die absolute Reinheit des Wasserstoffs, vor allem die Abwesenheit jeder Spur von Sauerstoff, eine unerläßliche Bedingung ist. Ganz reines Urantetrachlorid wurde in einem Verbrennungsrohre im Wasserstoffstrome erhitzt. Der Wasserstoff wurde aus chemisch reinstem Stangen-zink und ausgekochter Schwefelsäure entwickelt, dann durch ein System von Waschflaschen mit Pyrogallollösung und mit Schwefelsäure gefüllt, ferner durch eine mit Kupferdraht beschickte und zum Glühen erhitzte Röhre und endlich über Phosphor-pentoxyd geleitet.

Das erhaltene Urantrichlorid bestand aus dunkelroten, glänzenden sehr hygroskopischen Nadeln, gab mit Wasser die von PÉLIGOT beschriebene rote Lösung, die sich sofort unter Entwicklung von Wasserstoff grün färbte, mit konzentrierter Salzsäure jedoch eine wesentlich haltbarere, ebenfalls purpurrot gefärbte Lösung.

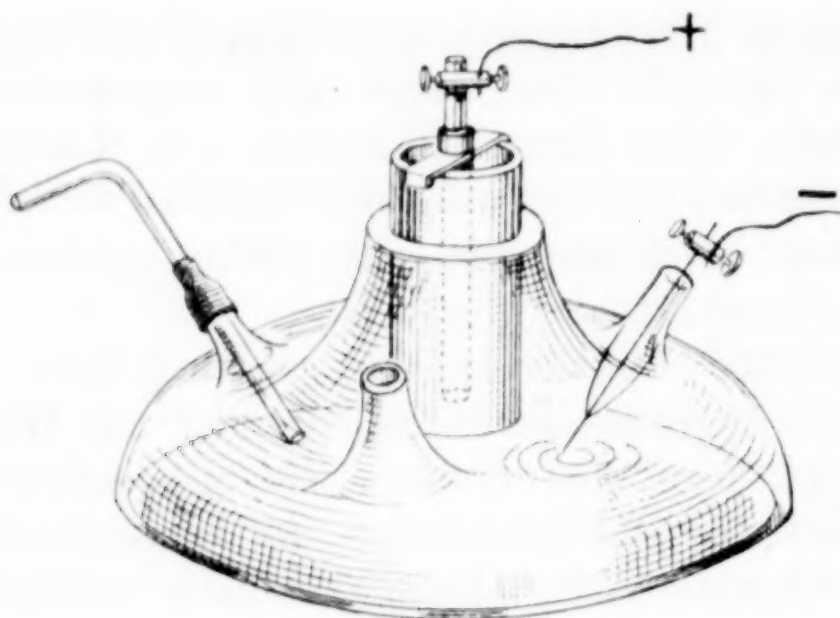


	Berechnet:	Erhalten:
U	69.25	69.18 %
Cl	30.75	30.76

Zu Versuchen vom Trichlorid aus durch Umsetzung zu anderen Verbindungen des dreiwertigen Urans zu gelangen, war die unbeständige wässerige Lösung nicht anwendbar und es wurde deswegen versucht die beständigere stark salzsaure Lösung direkt durch elektrolitische Reduktion zu gewinnen. Nach mannigfachen Versuchen erwies sich die folgende Apparatenanordnung für diese Zwecke als brauchbar.

Ein Glasgefäß, dessen Form aus nachstehender Zeichnung ersichtlich ist, hat einen möglichst flachen Boden von ca. 10 cm Durchmesser, eine maximale Höhe von ca. 7 cm und am oberen Teile einen Tubus von 3 cm Durchmesser, sowie drei Tuben von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  cm Durchmesser. In den weiten Tubus wird eine poröse Tonzelle, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, eingesetzt, durch den einen engen Tubus wird ein dünnes Gaseinleitungsrohr, durch den zweiten ein im Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, dessen

Spitze 1—2 mm hervorragt, eingeführt; der dritte Tubus ist für die entweichenden Gase bestimmt. Der Boden des Gefäßes wird mit einer als Kathode dienenden dünnen Quecksilberschicht, in die der Platindraht eintaucht, bedeckt; in der Anodenzelle befindet sich ein Kohlenpol. Der Apparat wird gefüllt mit einer ungefähr 15 % igen Lösung von  $\text{UO}_3$  in Salzsäure vom spez. Gew. 1.12; die Anodenzelle wird mit reiner Salzsäure und demselben spez. Gew.



beschickt. Elektrolysiert wird mit einem Starkstrom von 110 Volt, der durch Glühlampenwiderstände reguliert wird. Angewendet werden zu Beginn der Elektrolyse 1.5—2 Ampère; während der Elektrolyse wird Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet.

Die gelbe Uranlösung färbt sich alsbald grün und nimmt dann nach einiger Zeit eine schmutzig braungrüne Färbung an. Wird nunmehr die Lösung nicht gekühlt, so tritt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Kathode auf; wird jedoch mit Eiswasser gekühlt, und die Stromstärke auf ca. 0.75—1 Ampère reduziert, so vertieft sich die bräunliche Farbe immermehr, und man setzt die Reduktion so lange fort, bis eine Probe des Elektrolyten bei Zusatz von Salzsäure 1.19 die purpurrote Färbung der Trichloridlösung zeigt.

Diese Elektroreduktion dauert unter den angegebenen Verhältnissen, falls man frische Uranlösungen anwendet, ca. 2—3 Stunden. Nimmt man aber zu dem Versuche Lösungen, die in dem Apparate bereits reduziert waren und sich an der Luft wieder oxydiert hatten, so dauert die Reduktion viel länger oder bleibt mitunter überhaupt beim vierwertigen Uran stehen. Zahlreiche Modifikationen der Versuche führten zu dem Ergebnisse, daß dieses Verhalten durch sehr geringe Mengen von Quecksilber-



ionen verursacht wird, die aus der Kathode beim Stehen des Elektrolyten an der Luft in die Lösung gehen, und die Reduktion negativ katalytisch beeinflussen. Befreit man den Elektrolyten durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber, so tritt die Reduktion wieder in der oben angegebenen Zeit ein.<sup>1</sup> Dieser Vorgang wird noch eingehender verfolgt. Auch metallisches Platin wirkt auf die Reduktion zu Urantrichlorid als negativer Katalysator, indem es nach der Bildung von Tetrachlorid die Wasserstoffentwicklung beschleunigt. Es muß deswegen die Platinspitze des Kathodendrahtes vollständig in Quecksilber eintauchen. Ähnliche Beobachtungen machte CHILESOTTI<sup>2</sup> bei der Elektroreduktion von Molybdänlösungen.

Trotzdem die erhaltenen stark salzsauren Lösungen des Urantrichlorids relativ beständig sind, gelingt es doch in den meisten Fällen nicht durch Umsetzungen andere Verbindungen des dreiwertigen Urans zu erhalten; fast stets tritt sofortige Oxydation zu vierwertigem Uran ein. Bei Zusatz von Wasser, sowie von organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Äther oder Alkohol zu der Lösung entwickelt sich sehr stark Wasserstoff unter Grünfärbung der Flüssigkeit. Phosphorsäure und Oxalsäure fallen ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung Salze des vierwertigen Urans aus. Ammoniak fällt zuerst ein braunes Hydroxyd, wahrscheinlich  $U(OH)_3$ , das sich jedoch sofort grün färbt. Nur durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu der Chloridlösung kann man ein etwas beständigeres schön krystallisiertes Sulfat darstellen, dessen analytische Untersuchung wenigstens den sicheren Nachweis brachte, daß ein Sulfat des dreiwertigen Urans vorlag.

Zu einer mit Eis gut gekühlten Urantrichloridlösung setzt man in einem langen schmalen Reagensrohr — am besten verwendet man hierzu lange Einschlussröhren — eisgekühlte konzentrierte Schwefelsäure, die mit ungefähr dem viertel Volumen verdünnter Schwefelsäure gemengt ist. Sofort scheidet sich unter starker Anwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung ein reichlicher aus tiefbraunen, in der Durchsicht roten, Krystallblättchen bestehender Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit durch vierwertiges Uran grün gefärbt ist. Die Krystallmasse hält sich unter

<sup>1</sup> Das Quecksilber der Kathode muß, um lösliche Quecksilbersalze zu entfernen, vor jedem neuen Versuche aus diesem Grunde durch Waschen gereinigt werden.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochem. 12, 146. 174. 197.



der Lauge bei möglichstem Luftabschlufs einige Stunden unverändert, oxydiert sich aber, getrocknet, sehr schnell und geht dabei in das grüne Sulfat des vierwertigen Urans über; sie wurde im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome über Asbest abgesaugt. Zum Auswaschen des Niederschlages waren fast alle Lösungsmittel unanwendbar, da sie sofortige Oxydation verursachten; nur mit ganz wasserfreiem, wiederholt ausgefrorenem Eisessig konnte etwas nachgewaschen werden, bis die Substanz annähernd salzsäurefrei war. Da ein Trocknen der Analysensubstanzen unmöglich war, so wurden in verschiedenen Proben der feuchten Krystalle einmal Verhältnisbestimmungen des Urangehaltes zu der zur Oxydation bis zum sechswertigen Uran notwendigen Sauerstoffmenge, dann des Uran- zum Schwefelsäuregehalte ausgeführt. Dieselben hatten die folgenden Ergebnisse:

Probe I verbrauchte zur Oxydation 2.74% O, enthielt 26.58% U.  
Verhältnis O : U = 0.17 : 0.11 = 3.0 : 2.

Probe II verbrauchte zur Oxydation 2.03% O, enthielt 20.31% U.  
Verhältnis O : U = 0.13 : 0.09 = 2.9 : 2.

Probe III verbrauchte zur Oxydation 0.90% O, enthielt 11.09% U.  
Verhältnis O : U = 0.06 : 0.04 = 3 : 2.

Probe IV verbrauchte zur Oxydation 1.47% O, enthielt 18.44% U.  
Verhältnis O : U = 0.09 : 0.07 = 2.6 : 2.

Aus diesen Werten ergibt sich mit Sicherheit, dafs eine Verbindung des dreiwertigen Urans vorliegt. Zur Ausführung der Bestimmungen wurden feuchte Proben der Substanz genommen, die nicht erst ausgewaschen waren, weil dabei eine teilweise Oxydation nicht zu vermeiden war. Zur Uranbestimmung wurde, wie üblich, mit Schwefelammon und Ammoniak gefällt und dann  $U_3O_8$  zur Wägung gebracht. Zur Bestimmung des Oxydationsgrades wurde die abgewogene Menge in schwach schwefelsaure Permanganatlösung, der Mangansulfatlösung zugesetzt war, eingetragen und dann der Überschufs des Permanganats mit Oxalsäure zurücktitriert.

Die Proben, die zur Schwefelsäurebestimmung verwendet wurden, waren nach Möglichkeit mit Eisessig ausgewaschen, um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen und dann noch möglichst trocken gesaugt, da nach Entfernung der überschüssigen Säure eine geringe Oxydation der Substanz das Verhältnis von Uran zu Schwefelsäure nicht verändern konnte.

Probe I enthielt auf 45.72% U 36.32% SO<sub>4</sub>.

Verhältnis U:SO<sub>4</sub> = 0.19:0.38 = 1:2.

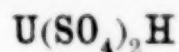
Probe II enthielt auf 46.91% U 39.77% SO<sub>4</sub>.

Verhältnis U:SO<sub>4</sub> = 0.20:0.41 = 1:2.

Probe III enthielt auf 40.75% U 32.19% SO<sub>4</sub>.

Verhältnis U:SO<sub>4</sub> = 0.17:0.34 = 1:2.

Aus diesen Bestimmungen würde zu folgern sein, daß ein saures Sulfat der Zusammensetzung



vorliegt. Die Bildung eines sauren Sulfats unter den gewählten Versuchsbedingungen ist verständlich, zumal saure Sulfate analoger Zusammensetzung auch bei anderen dreiwertigen Elementen bekannt sind.<sup>1</sup> Jedoch ist es hier nicht ausgeschlossen, daß den analysierten Substanzproben mechanisch Schwefelsäure noch anhaftete und, wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß die Menge derselben sehr beträchtlich war, so kann doch die obige Formel nicht als absolut gesichert angesehen werden. Alle Versuche zur definitiven Feststellung dieser Formel Doppelsalze darzustellen, waren wegen der leichten Oxydierbarkeit des Salzes ganz ergebnislos. In Wasser ging das dreiwertige Uran unter starker Wasserstoffentwicklung sofort in vierwertiges über, beim Kochen der grünen Lösung schied sich ein amorphes basisches Sulfat ab.

<sup>1</sup> Z. B. Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H.<sup>1/2</sup>H<sub>2</sub>O. E. BAND, *Compt. rend.* **137** (1903), 492.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 6. Januar 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1908.

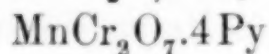
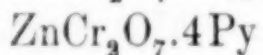
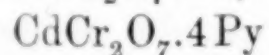
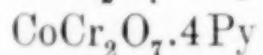
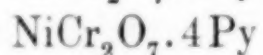
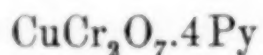
## Über Chromate.

Anmerkung zu einer Arbeit S. H. C. BRIGGS.

Von

N. PARRAVANO und A. PASTA.

In dieser Zeitschrift Bd. 56, S. 246 ist eine Arbeit „Über Chromate“ von H. S. C. BRIGGS erschienen, in welcher der Verfasser folgende Verbindungen:



als von ihm zuerst bereitet, beschrieben hat.

Wir wollen darauf aufmerksam machen, daß diese Verbindungen, wie auch andere mit Anilin und Äthylendiammin, in einer ausführlichen Arbeit "Sopra alcuni bicromati di metalli bivalenti con le basi organiche" in der Gazzetta Chimica Italiana 37 II (1907), 252 veröffentlicht und in dem Chem. Centrbl. 1907 II, 1922 referiert, schon von uns beschrieben worden sind.

Unsere Arbeit war auch vorher in der Sitzung des 10. März 1907 der Società Chimica di Roma mitgeteilt und in der Chemiker-Zeitung S. 489 ausführlich referiert worden.

Herr BRIGGS hätte daher die Pflicht gehabt unsere Arbeit bei seiner Veröffentlichung wenigstens zu zitieren.

*Roma, Istituto chimico della R. Università.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1908.



## Phosphide des Mangans.

Von

S. ŽEMČUŽNY und N. EFREMOW.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Die Metallverbindungen des Phosphors sind insofern interessant, als man an ihnen den Übergang von den eigentlichen Metalllegierungen zu den Stickstoff-, Schwefelmetallen und zu den rein salzartigen Verbindungen verfolgen kann.

Die Metallphosphide lenkten die Aufmerksamkeit einer ganzen Reihe von Forschern schon am Anfang des XIX. Jahrhunderts auf sich. Dieser Frage wurde eine Reihe von Arbeiten von PELLETIER, BERTIER, ROSE, SCHRÖTTER, TROOST, HAUTEFEUILLE, WÖHLER und STRUVE, und in der letzten Zeit von GRANGER, HEYN und BAUER gewidmet.

Aus den zahlreichen in der Literatur vorhandenen Angaben wollen wir nur diejenigen anführen, welche sich unmittelbar mit der uns interessierenden Frage der Phosphide des Mangans befassen.

SCHRÖTTER<sup>2</sup> erhielt beim Erhitzen von metallischem Mangan in Phosphordämpfen eine Verbindung von der Zusammensetzung  $Mn_6P_2$ . WÖHLER und MERKEL<sup>3</sup> erhielten beim Glühen von Mangansuperoxyd mit Knochenasche und Kohlenpulver ein Produkt, nach dessen Untersuchung sie auf die Existenz einer Verbindung  $Mn_3P_2$  schlossen. Bei der Reduktion des Pyrophosphats des Mangans mittels Kohle erhielt STRUVE<sup>4</sup> einen Regulus, der nach seiner Meinung ein Gemisch der Verbindungen  $Mn_3P_2$  und  $Mn_4P_2$  dar-

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin. Erschienen in den *Ber. d. St. Petersburger Polytech. Institut* 7 (1907), 50.

<sup>2</sup> SCHRÖTTER, *J. B.* 1849, 246.

<sup>3</sup> WÖHLER u. MERKEL, *J. B.* 1853, 359.

<sup>4</sup> STRUVE, *J. B.* 1860, 78.

stellt. Schliesslich stellte GRANGER,<sup>1</sup> indem er Chlormangan in Phosphordämpfen in einem Porzellanrohr erhitzte, durch welches Wasserstoff geleitet wurde, eine Phosphorverbindung in nadel-förmigen Krystallen dar, die der Zusammensetzung  $Mn_3P_2$  sehr nahe kommt. Angesichts dieser so widersprechenden Angaben war es von Interesse, die Frage über die Phosphide des Mangans mit Hilfe der modernen Untersuchungsmethoden zu erforschen, namentlich mittels des Studiums des Schmelzdiagramms und der Struktur der Mangan-Phosphorlegierungen.

Zur Herstellung der Phosphorverbindungen wählten wir das Verfahren, geschmolzenes Mangan mit Phosphor zu sättigen.

Als Ausgangsmaterial diente das nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren durch Reduktion von Manganoxyd mit metallischem Aluminium dargestellte metallische Mangan.

Der Schmelzprozess wurde in den sogenannten Kryptolöfen ausgeführt. In den Ofen wurde ein MORGANScher Sandtiegel gestellt, in welchem vorher eine gewisse Menge Chlorbarium geschmolzen war; in die geschmolzene Masse wurden Stückchen metallischen Mangans eingetragen. Nach Beendigung der Schmelzoperation wurden in die etwas überhitzte Metallmasse einige an einem Ende geschlossenen Röhren aus Asbestpappe eingetaucht, die mit rotem Phosphor gefüllt waren.

Die Phosphordämpfe werden beim Passieren durch die geschmolzene Metallmasse zum Teil absorbiert, zum Teil aber gelangen sie nach aussen und entzünden sich an der Oberfläche der schützenden Schicht des Chlorbariums. Unter solchen Bedingungen pflanzt sich die Verbrennung nach innen nicht fort, und das Metall sättigt sich immer mehr und mehr mit Phosphor. Indem wir nach und nach eine Röhre nach der anderen einführten, gelang es uns, Präparate mit etwa 33.2 Gewichtsprozenten P zu erhalten.

Die erhaltenen Präparate dienten zur Herstellung von Legierungen mit einem geringeren Phosphorgehalt, indem sie dem unter einer Chlorbariumschicht geschmolzenen Mangan in entsprechender Menge zugesetzt wurden. Der Abbrand bei dieser Operation ist gering; in den Gebieten, wo die Legierungen an Phosphor nicht besonders reich sind, verläuft die Schmelze fast quantitativ, in den Gebieten der phosphorreichen Legierungen aber treten merkliche

<sup>1</sup> Contribution à l'étude des phosphures métalliques 1898, p. 34—42; *Compt. rend.* 124, (1897).

Abbrände, die jedoch 0.5—1 % des Gesamtgewichtes der Reguli nicht übersteigen, auf.

Die erhaltenen Proben wurden der Analyse unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde aus der flüssigen Schmelze mit Hilfe eines kleinen Porzellantieglers eine Probe entnommen. Der auf diese Weise erhaltene Regulus wurde von dem anhängenden Chlorbarium gereinigt und zerkleinert. Eine abgewogene Menge wurde mit Soda und Salpeter und zum Teil mit Natriumsuperoxyd gemischt, in einem kleinen Porzellantiegel vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, bis zum Schmelzen erhitzt. Die erhaltene Schmelze wurde mit schwach salzsaurem Wasser ausgelaugt und zur Abscheidung der Kieselsäure bis zur Trocknis eingedampft. Die abfiltrierte Lösung wurde mit Salpetersäure zum Verjagen der Salzsäure eingedampft, der Phosphor mit Molybdänlösung gefällt, der gelbe Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und mit Magnesiamischung gefällt.

Anstatt die Legierung zu schmelzen, haben wir sie manchmal durch Behandlung mit Bromwasser und Salpetersäure direkt gelöst. Zu diesem Zwecke wurde die pulverisierte Masse in einem Erlenmeyerkolben gebracht, der mit einem Stopfen versehen war, in dessen Bohrung ein mit Glasperlen gefüllter Tropftrichter eingesetzt war. Aus dem Tropftrichter wurde Bromwasser tropfenweise in den Kolben eingeführt, dann wurde der Hahn einige Zeit geschlossen und der Tropftrichter erneut mit Salpetersäure und einigen Tropfen Brom beschickt.

Dieses Gemisch wurde tropfenweise in einen Kolben gegossen, der Kolben erwärmt, und nachdem alles in Lösung gegangen ist, wurde die Flüssigkeit eingedampft. Wir versuchten zuerst die Legierung in Salpetersäure ohne Bromzugabe zu lösen, mußten es aber bald aufgeben. Löst man nämlich die Legierung in Salpetersäure, so findet eine Phosphorwasserstoffentwicklung statt, besonders wenn sie fein zerkleinert und zerrieben war. Diese Phosphorwasserstoffentwicklung wird zuweilen von starken Explosionen begleitet, besonders bei Legierungen, die etwa 8—11 Gewichtsprocente P enthalten.

Wendet man mehr oder minder gröbere Stücke an, so läßt sich zwar keine Phosphorwasserstoffentwicklung beobachten, aber der Lösungsprozeß geht sehr langsam vor sich, insbesondere bei phosphorreichen Legierungen.

Die Messung der Schmelztemperaturen der erhaltenen Legie-



rungen wurde mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. KURNAKOW<sup>1</sup> ausgeführt.

Das Thermoelement bestand aus 2 Drähten, einem Platindraht und einem Platin-Rhodiumdraht; das eine Ende derselben wurde in einem besonders konstruierten Apparat<sup>1</sup> in den Dämpfen siedenden Wassers auf konstante Temperatur gehalten; das andere, in ein Porzellanrohr eingeschlossene Ende tauchte in die zu untersuchende Substanz ein. Das Gewicht der Legierung betrug ca. 100 g.

Der Schmelzprozeß wurde, wie schon erwähnt, in Sandtiegeln unter einer Schicht geschmolzenen Chlorbariums ausgeführt. Eine solche schützende Schicht ist sehr bequem zum Arbeiten bei hohen Temperaturen, da unter solchen Bedingungen die Legierungen gegen Oxydation gut geschützt sind, und die isolierenden Porzellanhüllen nicht angegriffen werden, so daß die Operation mehrmals, ohne daß das Thermoelement jedesmal von neuem repariert werden muß, wiederholt werden kann.

Zu Beginn der Versuche wurde der Apparat jedesmal graduiert. Zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier des Apparates als Vergleichslinien die Abkühlungskurven des Nickels (1484°), des Kupfers (1084°) und des Antimons (631°) eingetragen. Nach dem Eintragen der Vergleichslinien wurden auf demselben Papier einige Abkühlungskurven von Legierungen verschiedener Zusammensetzung aufgenommen.

Die Empfindlichkeit des Apparates wurde so abgepaßt, daß 1 mm der Skala etwa 4—4.5° C entsprach.

Die Resultate der Messungen der Schmelztemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die graphische Darstellung dieser Resultate ist in Fig. 1 wiedergegeben, in der auf der Abszissenachse die Konzentrationen der Legierungen in Atomprozenten, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Schmelztemperaturen aufgetragen sind.

Wie aus der Figur ersichtlich, besteht das Schmelzdiagramm aus 4 Zweigen *AB*, *BC*, *CD*, *DE*; dasselbe besitzt 2 Maxima und 2 eutektische Punkte.

Der erste Zweig des Diagramms beginnt mit der Schmelztemperatur des Mangans. Die Abkühlungskurve des unter einer Chlorbariumschicht geschmolzenen Mangans weist einen guten, fast horizontalen Haltepunkt bei der Temperatur 1266° C auf.

<sup>1</sup> KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Ann. des Polyt. Inst.* **1** (1904), 183; *Z. anorg. Chem.* **42**, 184.

Die Zugabe von Phosphor erniedrigt die Schmelztemperatur des Mangans bedeutend. Die Atomdepression ist gleich  $30-31.5^{\circ}\text{C}$  auf 100 Atome Mangan berechnet. Den Wert der Atomdepression kann man benutzen, um die Schmelzwärme des Mangans annähernd zu bestimmen, — annähernd deshalb, weil metallisches Mangan nicht absolut rein ist.

Die Schmelzwärme läßt sich nach der VAN'T HOFFschen Formel berechnen:

$$K = 0.02 \frac{T^2}{A \cdot W}$$

wo

$K$  — die Atomdepression des Mangans;

$T$  — seine absolute Schmelztemperatur  $1533 (1260 + 273)$ ;

$A$  — das Atomgewicht des Mangans;

$W$  — die latente Schmelzwärme ist.

Daraus ergibt sich, daß die Schmelzwärme des Mangans nahezu  $27.5\text{ cal.}$  auf  $1\text{ g}$  beträgt.

(S. Tabelle 1, S. 246.)

Die Abkühlungskurven der auf dem Zweige  $AB$  liegenden Legierungen haben zwei Haltepunkte: Der erste, bei veränderlicher Temperatur, in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt, entspricht der Krystallisation des Mangans aus der Schmelze, der zweite Haltepunkt, der eutektische, liegt bei konstanter Temperatur  $964^{\circ}$ . Dieser letztere Haltepunkt tritt sofort auf bei Hinzufügung von relativ kleinen Mengen Phosphor; so hat z. B. die Abkühlungskurve der Legierung mit 1.7 Atomprozenten P einen ziemlich dauernden Haltepunkt von 35 Sekunden bei Anwendung von 100 g der Legierung. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurven weist auf das Fehlen fester Lösungen von der Seite des Mangans hin. Mit steigendem Phosphorgehalt nimmt die Temperatur der Ausscheidung der ersten Mangankrystalle rasch ab und an dem eutektischen Punkt bei einem Gehalt von 9.5 Atomprozenten P erfolgt die Krystallisation bei  $964^{\circ}$ .

Demgemäß sind an den diesem Zweige des Schmelzdiagramms entsprechenden Schliffen Mangankrystalle sichtbar, umgeben von Eutektikum; die Menge dieser Krystalle nimmt ab, je mehr man sich der eutektischen Zusammensetzung nähert.

Figur 1 der Tafel XIV gibt ein Bild der Krystallisation der Legierung, die 6.5 Atomprocente P enthält und nahe dem Eutek-

Tabelle 1.

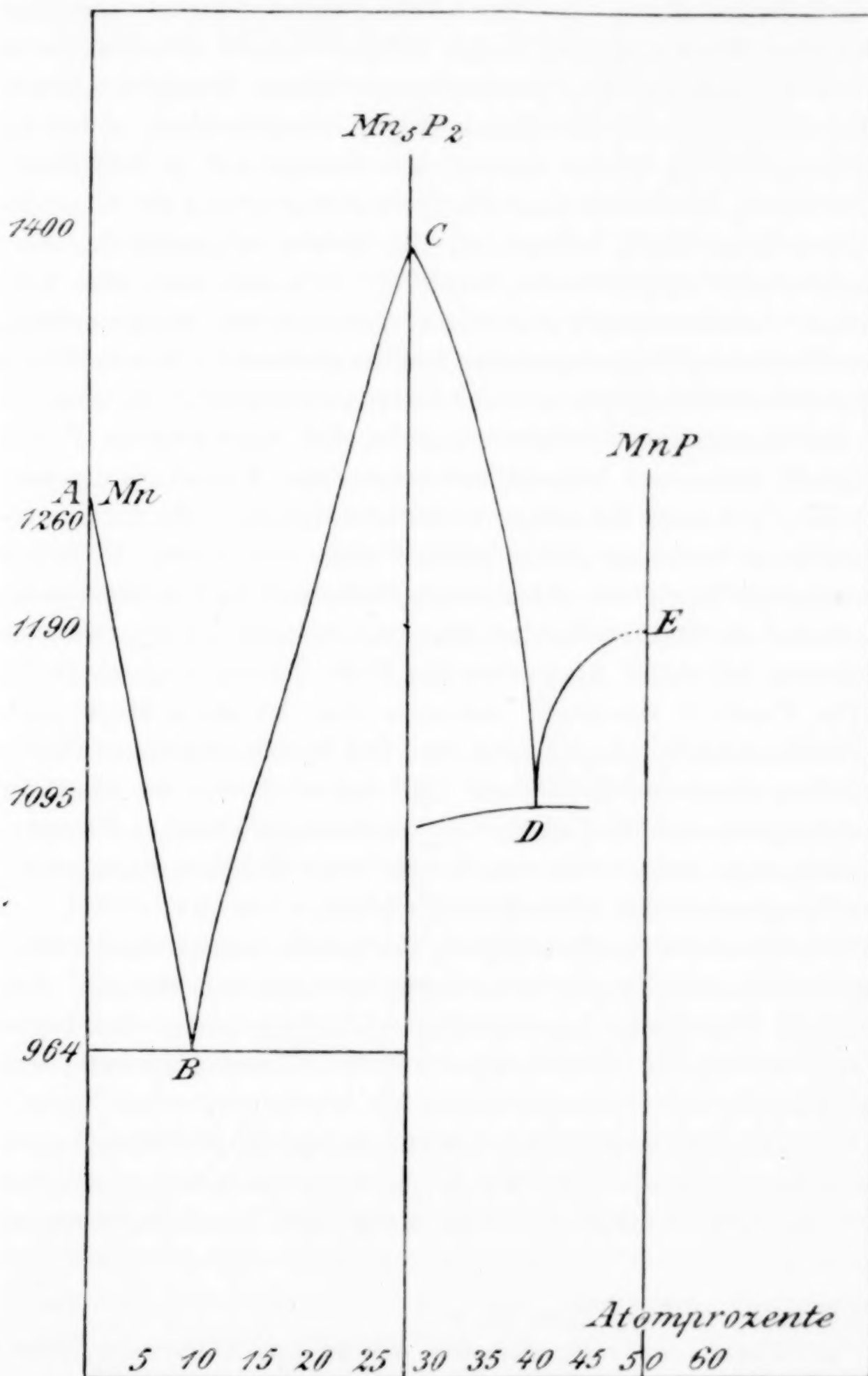
Schmelztemperaturen der Mangan-Phosphorlegierungen.

Atomprocente		Beginn der Krystallisation	Eutektischer Haltepunkt	Bemerkungen
Mn	P			
100	0.00	1260	—	
98.3	1.70	1202	963	
95.9	4.10	1128	964	
93.48	6.52	1074	964	
92.25	7.75	1006	964	
90.93	9.07	992	964	
90.50	9.50	964	964	Eutektischer Punkt <i>B</i>
89.6	10.4	996	964	
89.14	10.86	1041	964	
87.00	13.00	1058	964	
85.95	14.05	1075	964	
83.4	16.6	1125	964	
81.9	18.1	1168	964	
78.32	21.68	1237	964	
78.1	21.90	1238	964	
75.7	24.30	1302	964	
75.44	24.56	1308	963	
73.52	26.48	1364	963	
72.4	27.6	1374	963	
71.43	28.57	1390		Dystektischer Punkt <i>C</i>
71.35	28.65	1388	—	
69.90	30.10	1370	1083	
69.20	30.80	1362	1083	
68.35	31.65	1350	1085	
66.6	33.4	1306	1089	
64.85	35.15	1286	1094	
63.68	36.32	1270	1095	
61.65	38.35	1202	1095	
61.10	38.90	1186	1095	
59.50	40.50	1095	1095	Eutektischer Punkt <i>D</i>
59.38	40.62	1122	1095	
58.45	41.55	1139	1095	
57.50	42.50	1159	1095	
56.58	43.42	1168	1095	
54.16	45.84	1178		
53.08	46.92	1180		
50	50			Dystektischer Punkt <i>E</i>



tikum liegt. Die Aufnahme ist von einem ungeätzten Schliff gemacht oder richtiger, von einem solchen, der mit Wasser bei nasser Polierung geätzt wurde.

Hier sind in der Masse der eutektischen Struktur dunkle



Manganausscheidungen in Form abgerundeter Körner ohne krystallographische Umrisse sichtbar; stellenweise sind diese Körner nach gewissen Richtungen orientiert und bilden mehr oder minder entwickelte dendritenartige Ausscheidungen.

Der zweite Zweig des Schmelzdiagramms beginnt bei dem eutektischen Punkte *B* und steigt aufwärts bis zu dem Punkte *C*, der der Verbindung  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  entspricht. Dieser Zweig ist durch die Krystallisation des Phosphides  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  charakterisiert, wobei die Abkühlungskurven, ebenso wie auf dem Zweige *AB*, je zwei Haltepunkte haben, von denen einer durch die Ausscheidung der Krystalle des Phosphides  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  bedingt ist; der zweite entspricht der Krystallisation des Eutektikums bei  $964^\circ$ . Wendet man die Konstruktion von TAMMANN<sup>1</sup> an, indem man auf die Abszissenachse die prozentische Zusammensetzung, auf die Ordinatenachse die Werte der eutektischen Haltepunkte, in Zeiten ausgedrückt aufträgt, so fällt das Maximum der Dauer auf die 9.5 Atomprocente P entsprechende Ordinate. Dies ist der eutektische Punkt des Systems  $\text{Mn} + \text{Mn}_5\text{P}_2$ , d. i. der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der Komponenten dieses Systems. Nach beiden Seiten von diesem Punkte *B* hin nimmt die Dauer des eutektischen Haltens ab und wird einerseits bei der der Krystallisation des Mangans entsprechenden Ordinate, andererseits bei 28.57 Atomprozenten P im Punkte *C* gleich Null.

Der Punkt *C* entspricht demnach dem Phosphid  $\text{Mn}_5\text{P}_2$ , das dem Nickelarsenid  $\text{Ni}_5\text{As}_2$ <sup>2</sup> analog ist. Die Schmelztemperatur dieser Verbindung liegt bei  $1390^\circ$ , um  $130^\circ$  höher als die des Mangans. Trotz der so hohen Temperatur, ist die Bindung zwischen Phosphor und Mangan so stark, daß der Körper eine Überhitzung oberhalb dieser Temperatur fast ohne Zerfall aushält.

Wie schon bei der Besprechung der Abkühlungskurven erwähnt, bildet das Phosphid  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  keine festen Lösungen mit Mangan. Der eutektische Haltepunkt ist auf allen Abkühlungskurven der Legierungen sichtbar, die dem Zweige *BC* des Schmelzdiagramms entsprechen.

Im Zusammenhang hiermit lassen sich an den Schliffen krystalinische Ausscheidungen von Manganphosphid beobachten, umgeben vom eutektischen Gemische, dessen Menge mit der Annäherung an

<sup>1</sup> TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **45**, 24.

<sup>2</sup> ŻEMCZUŻNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39**, 123. — FRIEDRICH, *Metallurgie* **4** (1907), 200.

die Zusammensetzung, die dem Punkte *B* (9.5 Atomprocente P) entspricht, zunimmt. Schliff Nr. 2 gibt ein Bild der Krystallisation der Legierung, die 10.4 Atomprocente P enthält.

Diese Legierung enthält im Vergleich zum Eutektikum überschüssigen Phosphor und daher zeigen sich an dem Schliffe weisse krystallinische Ausscheidungen des Phosphids in der Masse der charakteristischen eutektischen Struktur, die aus kleinen Mangankrystallen, vermischt mit solchen der Verbindung  $\text{Mn}_5\text{P}_2$ , gebildet ist. Der Schliff ist mit Salpetersäure geätzt, die auf die Verbindung fast gar nicht einwirkt, während die Mangankrystalle in dunkler Farbe geätzt werden. Auf Schliff Nr. 3, der der Zusammensetzung von 18.1 Atomprozenten P entspricht, sind dieselben Phosphidkrystalle sichtbar, deren Menge und Grösse aber viel bedeutender ist, als im Schliffe Nr. 2. Mit steigendem Phosphorgehalt füllen die Phosphidkrystalle eine immer grösser werdende Schliffoberfläche aus und in den Zwischenräumen läßt sich das Eutektikum beobachten. Die Gewinnung guter Schliffe von Legierungen, die in der Zusammensetzung  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  nahe benachbart sind, ist ziemlich schwierig, weil diese Legierungen mit Volumenänderung erstarren, wobei sich eine grosse Menge Hohlräume bilden. In einigen Fällen waren in den abgesetzten Muscheln prismatische Krystalle zu finden, aber gut ausgebildete, zur Messung geeignete Krystalle gelang uns nicht zu erhalten.

Eine weitere Vergrößerung des Phosphorgehaltes führt zum Übergang nach dem Zweige *DC* des Schmelzdiagramms. Der Charakter der Abkühlungskurven der diesem Zweige entsprechenden Legierungen weist hier auf das Fehlen fester Lösungen hin. Auf den Abkühlungskurven der Legierungen ist ausser dem ersten, der Krystallisation des Phosphids  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  entsprechenden Haltepunkte noch ein eutektischer Haltepunkt sichtbar. Dieser läßt sich für Legierungen, die ihrer Zusammensetzung nach einer Verbindung nahe kommen, bei Temperaturen beobachten, die unterhalb der Krystallisationstemperatur der Legierung liegt, die entweder genau dem Eutektikum entsprechen oder nahe demselben liegen. Der eutektische Punkt *D* entspricht der Zusammensetzung von 40.5 Atomprozenten P und liegt bei  $1095^\circ$ ; bei Legierungen mit einem P-Gehalt von 30—31.65 Atomprozenten P tritt der eutektische Haltepunkt bei  $1083$ — $1085^\circ$  auf; bei steigendem Phosphorgehalt nimmt die Erstarrungstemperatur des Eutektikums zu und bei einem Phosphorgehalt von etwa 36 Atomprozenten erreicht sie den



normalen Wert 1095°. Die Struktur der dem Zweige *CD* entsprechenden Legierungen weist auf die Ausscheidung von Krystallen des Phosphids  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  in der eutektischen Masse hin; jedoch ist es ziemlich schwierig, gute Schliffe zu erhalten: sie alle sind mit kleinen, Muscheln ähnlichen Punkten besät, infolgedessen ist das Eutektikum nicht besonders ausgeprägt, wovon man sich überzeugen kann bei Betrachtung des Schliffes der 38.3 Atomprozent P enthaltenden Legierung (Schliff Nr. 4). Der eutektische Punkt entspricht, wie schon erwähnt, einem Gehalt von 40.5 Atomprozent P. GRANGER<sup>1</sup> erhielt, wie oben erwähnt, nadelförmige Krystalle, denen er bei einer Zusammensetzung von 26.46 Gewichtsprozenten oder 38.97 Atomprozent P die Formel  $\text{Mn}_3\text{P}_2$  zuerteilte. Aus dem Schmelzdiagramm ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung  $\text{Mn}_3\text{P}_2$  nahezu dem Eutektikum entspricht; die von GRANGER erhaltene Substanz stellt offenbar Krystalle des Phosphids  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  im eutektischen Gemische dar.

Beim Überschreiten des Punktes *D* fängt der 4. Zweig *DE* des Schmelzdiagramms an. Das Studium der Abkühlungskurven der diesem Zweige entsprechenden Legierungen weist auf die Existenz fester Lösungen mit einer Grenzkonzentration von 44 Atomproz. P hin. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit einem geringeren Phosphorgehalt weisen zwei Haltepunkte auf, deren einer der Ausscheidung von Krystallen der festen Lösung mit einer Grenzkonzentration, der zweite der Krystallisation des Eutektikums bei der Temperatur 1095° entspricht.

Die Struktur der Legierungen in diesem Bereiche des Schmelzdiagramms stimmen vollständig mit den eben gemachten Schlussfolgerungen überein. Der Schliff einer Probe mit einem Phosphorgehalt von 46.92 Atomprozenten P gibt ein Bild von der Erstarrung einer festen Lösung; dagegen sind am Schliffe, der einer Legierung mit einem Phosphorgehalt von 41.4 Atomprozenten entspricht, Krystalle der festen Lösung im Eutektikum sichtbar.

Über die Zusammensetzung der Verbindung, die sich auf dem Zweige *DE* abscheidet, können wir auf Grund des Studiums des Schmelzdiagramms nur annähernd urteilen. Es ist uns nämlich nicht gelungen, Legierungen mit einem Phosphorgehalt von mehr als 47 Atomprozenten zu untersuchen, weil der Phosphor beim Überschreiten dieser Grenze sehr stark verbrennt. Offenbar ist die

<sup>1</sup> l. c.

bei dieser Grenze liegende Verbindung nicht so stabil wie das Phosphid  $\text{Mn}_5\text{P}_2$ , und bei Temperaturen, die oberhalb ihres Schmelzpunktes liegen, wird sie zum Teil dissoziiert; da aber zur Aufnahme der Abkühlungskurve stets eine Erhitzung oberhalb der Schmelztemperatur erforderlich ist, so ist es auch ziemlich schwierig, zu einer Verbindung von solcher Zusammensetzung zu gelangen.

Wenn diese Verbindung keine feste Lösungen mit Mangan bildete, so wäre es noch möglich, unter Benutzung der TAMMANNschen<sup>1</sup> Konstruktion den Moment des Verschwindens des Eutektikums genau zu bestimmen, und demnach auch die Zusammensetzung der sich beim Krystallisieren ausscheidenden Verbindung. Die Existenz der festen Lösungen macht diese Aufgabe unausführbar. Jedoch kann man nach Analogie mit den entsprechenden Metallderivaten des Antimons und Arsens ( $\text{ZnSb}$ ,<sup>2</sup>  $\text{CdSb}$ ,<sup>3</sup>  $\text{NiSb}$ ,<sup>4</sup>  $\text{NiAs}$ ,<sup>5</sup>  $\text{CoSb}$ <sup>6</sup>) obiger Verbindung die Formel  $\text{MnP}$  zusprechen, die dem Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_2$  entspräche, worin Mangan zwei Atome Wasserstoff ersetzt.

Die Legierungen des Mangans mit Phosphor besitzen magnetische Eigenschaften. An und für sich ist Mangan unmagnetisch (wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur), ebenso auch seine Legierungen mit weniger als 10 Atomprozenten P. Beginnend von 10 Atomprozenten P an tritt zuerst die Magnetisierbarkeit in kleinem Maße auf und nimmt mit steigenden Phosphorgehalt zu; die größte Ablenkung der Magnetnadel geben Legierungen mit einem Phosphorgehalt von 28—30 Atomprozent, was einer bestimmten Verbindung  $\text{Mn}_5\text{P}_2$  entspricht (28.57 Atomprozenten P); weiterhin wird diese Wirkung merklich schwächer. Durch derartige Eigenschaften zeichnen sich auch die anderen Manganlegierungen aus, wie z. B.  $\text{Mn} + \text{Al}$ ,  $\text{Mn} + \text{As}$ ,  $\text{Mn} + \text{Sn}$ ,  $\text{Mn} + \text{Sb}$ ,  $\text{Mn} + \text{Bi}$ ,  $\text{Mn} + \text{B}$ .

Die Ursache der magnetischen Eigenschaften dieser Legierungen ist wohl in der Bildung bestimmter Verbindungen von Mangan mit

<sup>1</sup> TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45, 24.

<sup>2</sup> S. ŽEMČUŽNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38, 17; *Ann. d. Polyt. Inst.* 4 (1905), 191. — MÖNKEMEYER, *Z. anorg. Chem.* 43, 182.

<sup>3</sup> N. KURNAKOW und N. KONSTANTINOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37, 580. — TREITSCHKE, *Z. anorg. Chem.* 50, 217.

<sup>4</sup> N. KURNAKOW und PODKOPAJEW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1905, 1280. — LOSSEW, *Z. anorg. Chem.* 49, 58.

<sup>5</sup> S. ŽEMČUŽNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 39, 123. — FRIEDRICH, *Metallurgie* 4 (1907), 200.

<sup>6</sup> N. PODKOPAJEW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38, 463.

den genannten Elementen zu suchen. WILLIAMS,<sup>1</sup> der die Legierung des Mangans mit Antimon und Zinn untersuchte, führt unzweifelhafte Beweise für diese Annahme an; zur Bestätigung dieser Anschauung können auch die Mangan-Phosphorlegierungen dienen. Auf die Eigenschaft des unmagnetischen Mangans, magnetisierbare Legierungen mit anderen Elementen zu bilden, wurde zuerst HOGG im Jahre 1892 aufmerksam; eingehender wurden dieselben von HEUSSLER<sup>2</sup> studiert. Diesen beiden Forschern gebührt auch die Ehre, diese sehr interessante Erscheinung entdeckt zu haben.

<sup>1</sup> WILLIAMS, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 6. 30.

<sup>2</sup> L. GUILLET, *Etude industrielle des alliages métall.* 1906, p. 1041—1043.  
*St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.



## **Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel.**

Von

S. ŽEMCZUŻNY, G. URASOW und A. RYKOWSKOW.<sup>1</sup>

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Das Studium der Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel bietet Interesse nicht nur vom theoretischen, sondern auch vom praktischen Standpunkte aus. Es soll die chemische Natur einer ganzen Reihe von Legierungen aufklären, die eine grofse industrielle Verwendung haben, wie z. B. Mangankupfer, Manganin, Konstantan u. a.

In der Technik wurden diese Legierungen schon längst berücksichtigt und zugleich mit den anderen auf rein empirischem Wege bearbeitet.

Wie es sich jetzt bei der theoretischen Untersuchung dieser technischen Legierungen herauszustellen beginnt, gehören sie sämtlich zur Zahl derjenigen Metallkombinationen, die vom chemischen Standpunkte durch die Existenz einer mehr oder minder ununterbrochenen Reihe fester Lösungen charakterisiert sind. Die Fähigkeit der Metalle mit einander feste Lösungen zu bilden, erscheint als eine wertvolle Eigenschaft für die Technik. Dank dieser ist die Möglichkeit geboten, die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte nach Belieben zu ändern und sogar die Eigenschaften der reinen Metalle zu verbessern, indem man denselben entsprechende Beimengungen zuführt.

### **1. Mangan-Kupferlegierungen.**

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen dienten elektrolytisches Kupfer von KAHLBAUM und nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren dargestelltes Mangan.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin. Erschienen: *Ann. der St. Petersb. Polyt. Inst.* 8 (1907), 29.

Der Schmelzprozess wurde in Kryptolöfen ausgeführt. In den Ofen wurde ein Sandtiegel gestellt, in dem vorher Chlorbarium geschmolzen war; in das erhitzte Chlorbarium wurde die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanzen eingetragen und sorgfältig durchgemischt.

Unter diesen Bedingungen ist der Abbrand sehr gering, trotzdem mußten die erhaltenen Legierungen einer Analyse unterworfen werden, besonders bei hohem Mangangehalt.

Am Anfang haben wir, um die Schmelzen gegen Oxydation zu schützen, den Schmelzprozess in Magnesiatiegeln in einer reduzierenden Atmosphäre vorgenommen, indem wir auf die Oberfläche des Metalles einen Strom trockenen Wasserstoffs leiteten. Dieses Verfahren ist nur in den Fällen zu empfehlen, bei denen die Anwendung des Chlorbariums aus irgendwelchen Gründen unmöglich erscheint, denn trotz des Wasserstoffstroms findet doch Oxydation statt. Macht man den Strom sehr stark, so wird zwar der Abbrand geringer, aber eine solche Arbeitsweise verursacht eine starke Abkühlung der Schmelzen, was ihrerseits die Erstarrungskurven ungünstig beeinflusst.

Die Messungen der Schmelztemperaturen wurden mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. N. S. KURNAKOW<sup>1</sup> vorgenommen.

Um die Drähte des Platinrhodium-Thermoelements gegen die Einwirkung der geschmolzenen Metalle zu schützen, wurde die Lötstelle in einer dünnwandigen, an einem Ende geschlossenen Porzellanröhre eingeführt. Beim Arbeiten unter einer Chlorbariumschicht hält solche Röhre einige Schmelzen aus; arbeitet man aber in der reduzierenden Wasserstoffatmosphäre, so verträgt die Röhre selten 2—3 Schmelzen, da sich doch Oxyde bilden. Das Gewicht der zu untersuchenden Metalle betrug im Mittel gegen 100 g. Vor der Temperaturmessung wurde die geschmolzene Masse mittels einer vorher erwärmten auf einem Nickeldraht aufgezogenen Porzellanröhre sorgfältig durchgemischt, das Thermoelement eingetaucht und der Ofen geschlossen. Zu Beginn der Versuchsreihe wurde der Registrierapparat graduiert; zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier Normallinien aufgetragen; als solche dienten die Abkühlungskurven des Nickels (1484°), des Kupfers (1084°), des Antimons (631°).

<sup>1</sup> N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Ber. d. Polyt. Inst.* **1904**, 1; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Die Resultate der Messungen der Schmelztemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das auf Grund dieser Daten konstruierte Schmelzdiagramm ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Es sind hier auf der Abszissenachse die Konzentrationen in Atomprozenten, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Schmelztemperaturen aufgetragen.

Das Schmelzdiagramm hat die Form einer kontinuierlichen Kurve, die ein Minimum bei  $868.0^{\circ}$  und 33.5 Atomprozenten Mangan aufweist.

Die Abkühlungskurven der Legierungen verschiedener Konzentrationen haben einen Haltepunkt; eutektische Haltepunkte sind nirgends zu beobachten; der Erstarrungsprozess der Legierungen erfolgt in einem gewissen Temperaturintervall. Eine solche Gestalt

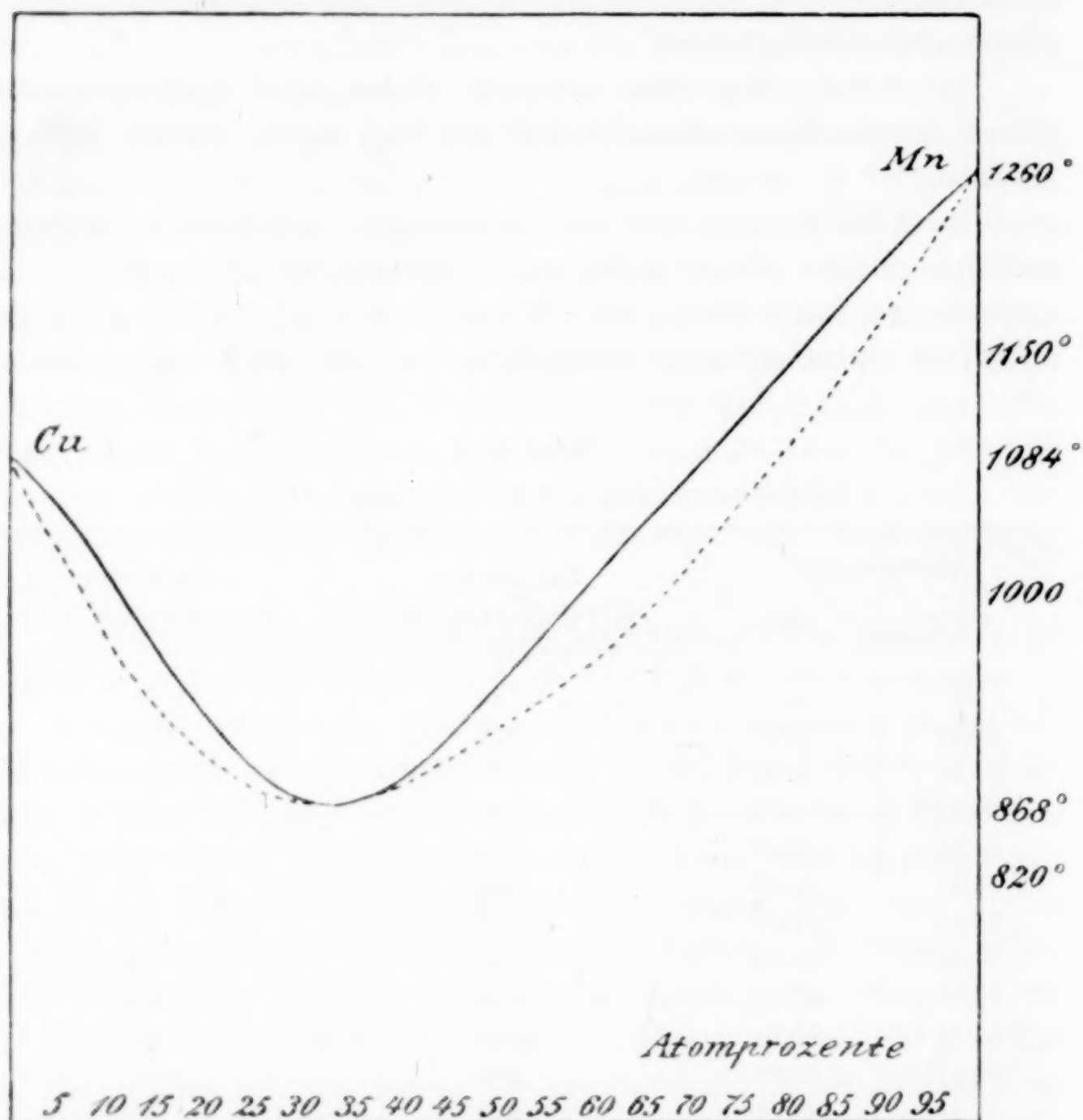
Tabelle 1.  
Schmelztemperaturen der Legierungen Cu + Mn.

Atomprocente		Beginn der Krystallisation in $^{\circ}$	Ende der Krystallisation in $^{\circ}$
Cu	Mn		
Cu	0	1084	
97.49	2.51	1071	1048
94.52	5.48	1050	1016
90.25	9.75	1005	970
87.50	12.50	994	947
83.15	16.85	942	916
78.65	21.35	919	892
76.49	23.51	892	885
72.70	27.30	880	874
69.75	30.25	870	868
65.97	34.03	868	868
61.24	38.76	877	873
52.00	48.00	918	905
42.25	57.75	992	947
27.30	72.70	1091	1035
22.20	77.80	1122	1072
19.66	80.34	1140	1090
14.49	85.51	1175	1129
12.30	87.70	1185	1150
10.58	89.42	1200	1165
7.00	93.00	1225	1195
4.50	95.50	1240	1216
0	Mn	1260	



der Abkühlungskurven weist hier auf die Existenz fester Lösungen verschiedener Konzentrationen hin.

Der Beginn der Erstarrung tritt auf der Abkühlungskurve ziemlich scharf hervor; das Ende der Erstarrung läßt sich nur annähernd bestimmen.



*Fig. 1. Mangan-Kupferlegierungen.*

Als Ende der Erstarrung muß nach KURNAKOW<sup>1</sup> und TAMMANN<sup>2</sup> der Knick auf der Abkühlungskurve angenommen werden, der anzeigt, daß die letzten Teilchen der flüssigen Masse erkaltet sind und die Abkühlung der schon erstarrten Legierung beginnt. Die

<sup>1</sup> N. S. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 578.

<sup>2</sup> TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 303.

erhaltene Temperatur des Knickpunktes muß nach TAMMANN nach der Formel

$$\Delta t = (100 - X) \Delta t_A + X \Delta t_B$$

korrigiert werden, wo  $\Delta t_A$  und  $\Delta t_B$  die Differenzen zwischen der Temperatur des Beginnes und des Endes der Erstarrung der reinen Komponenten *A* und *B* bedeuten, und *X* die prozentische Zusammensetzung.

Wenn wir die auf diese Weise ermittelten Temperaturen auf das Diagramm auftragen, so erhalten wir eine kontinuierliche Kurve, die wir punktiert haben; sie stellt die Grenze der Existenz der festen Phase dar. Sie beginnt bei den Schmelztemperaturen der reinen Komponenten und liegt mit allen ihren Punkten unterhalb der Schmelzkurve (Kurve der flüssigen Phase), wobei sie die letztere nur im Minimum berührt.

Da die Abkühlungskurven einen und denselben Charakter für Legierungen verschiedener Konzentration zeigen, so muß das Schmelzdiagramm des vorliegenden Systems zu dem Typus III der ROOZEBOOMSchen<sup>1</sup> Klassifikation gehören, zu dem Fall nämlich, daß die kontinuierliche Kurve der festen Lösungen ein Minimum besitzt.

In der Abhandlung: „Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold“<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß zwischen dem Schmelzdiagramm und der elektrischen Leitfähigkeit fester Lösungen gewisse Beziehungen bestehen. Für den Fall eines ununterbrochenen isomorphen Gemisches, läßt sich die elektrische Leitfähigkeit durch eine zur Abszissenachse konvex verlaufende Kurve darstellen, die ein mehr oder minder flaches Minimum besitzt. Zu Schlusfolgerungen dieser Art kommt auch GÜRTLER<sup>3</sup>.

Die elektrische Leitfähigkeit der Kupfer-Manganlegierungen ist von FEUSSNER und LINDECK<sup>4</sup> untersucht worden.

Nach deren Angaben wird die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers auf Zusatz von Mangan stark erniedrigt und das Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit hat die Form einer Kurve mit einem flachen Minimum bei ca. 33 Atomprozenten Mangan. Somit stimmt das Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit vollständig mit den aus dem Schmelzdiagramme gezogenen Schlusfolgerungen überein.

<sup>1</sup> ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899).

<sup>2</sup> N. S. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 211; *Ann. d. Polyt. Inst.* **6** (1906).

<sup>3</sup> W. GÜRTLER, *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 66.

<sup>4</sup> FEUSSNER u. LINDECK, *Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanst.* **2** (1895), 501.

Die Mikrostruktur der Mangan-Kupferlegierungen gibt bei Anwendung eines geeigneten Ätzmittels ein charakteristisches Bild von der Erstarrung fester Lösungen. Gut geeignet hierzu ist eine mit Salzsäure angesäuerte Eisenchloridlösung, da dieselbe die kontrastreichsten Bilder liefert.

Bei der Ätzung kupferreicher Legierungen treten Körner der festen Lösung hervor, deren Zusammensetzung sich von Zentrum bis zur Peripherie ändert. Die inneren zentralen Teile, als kupferreichere, werden schwieriger vom Ätzmittel angegriffen, während die Peripherie, die eine große Menge Mangan enthält, sich leicht dunkel anätzen läßt.

Als Beispiel kann der Schliff der Legierung von 87.5 Atomproz. Cu (12.5 Atomproz. Mn) dienen. Von diesem Schliffe sind 3 Aufnahmen gemacht worden. Auf dem ersten (Fig. 1, Tafel XV) sind weisse Dendriten der festen kupferreichen Lösung zu sehen; die Ränder werden, da sie manganreicher sind, etwas stärker geätzt und haben verschwommene Umrisse; die dunklen Zwischenräume des Schliffes entsprechen den manganreichsten Teilen.

Aus dem Schmelzdiagramm ist zu ersehen, daß Legierungen von den Konzentrationen 10—15 Atomproz. Mn (90—85 Atomproz. Cu) die maximale Differenz in den Temperaturen des Beginnes und Endes der Erstarrung aufweisen, demzufolge weicht die Zusammensetzung der am Anfang abgeschiedenen Krystalle von der Zusammensetzung der am Ende des Erstarrungsprozesses gebildeten bedeutend ab. Bei der relativ schnellverlaufenden Erstarrung und bei ungenügender Diffusionsgeschwindigkeit findet kein Ausgleich der Konzentrationen statt und daher läßt sich in der Struktur der Legierung eine so scharfe Differenzierung ihrer Bestandteile erkennen.

Figg. 2 u. 3, Tafel XV, die von anderen Stellen desselbes Schliffes wie 1 aufgenommen sind, veranschaulichen die Erstarrung fester Lösung in sich untereinander berührenden polygonalen Teilen. Die feine wellenartige Linie, welche 2 Teile auf Fig. 3 trennt, ist ziemlich deutlich sichtbar; bei näherer Betrachtung der Fig. 2 sieht man ebenfalls feine Linien, die sich schneiden, und 4 polygonale Teile abgrenzen, welche sich zum Ätzmittel verschieden verhalten.

Um das Entstehen einer derartigen Struktur zu erklären, muß angenommen werden, daß die Krystallisation in den benachbarten Polygonen nach verschiedenen Richtungen erfolgt ist; es ist also natürlich, daß die auf diese Weise entstandenen verschiedenen Flächen der Polyeder sich ungleich zum Ätzmittel verhalten werden.



Da nun der ganze Umfang der Zeichnung (100 fache Vergrößerung) in Wirklichkeit eine Fläche von  $\frac{1}{4}$  mm<sup>2</sup> einnimmt, so kann weder von der Verschiedenheit der Abkühlungsbedingungen noch von örtlicher ungleichmäßiger Substanzverteilung die Rede sein. In der Mineralogie ist die Tatsache festgestellt, daß verschiedene Flächen eines und desselben Krystalles verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten haben und sich verschieden gegenüber Ätzmitteln verhalten; wir müssen also auch in vorliegendem Falle dieselbe Erscheinung annehmen. Analoge Erscheinungen wurden auch bei der Krystallisation fester Lösungen des Magnesiums in Silber<sup>1</sup> und beim Zerfall fester Lösung bei den Kupfer-Antimonlegierungen beobachtet. A. A. BEIKOW<sup>2</sup> ist beim Studium der Ursachen der inhomogenen Struktur zerfallener fester Lösungen zum Schluß gekommen, daß die hierbei auftretende Struktur, keine stofflichen, sondern kristallographische Ursachen hat. Diese Schlußfolgerung läßt sich auch auf den Fall der Erstarrung fester Lösungen, ähnlich dem oben angeführten, ausdehnen.

Bei weiterer Vergrößerung des Mangangehaltes in den Legierungen beobachten wir an den Schliffen Bilder ähnlich dem der Fig. 1; nur sind hier die einzelnen Strukturelemente nicht so scharf differenziert. Bei einem Gehalt von 31.2 Atomproz. Mn (68.8 Atomproz. Cu) hat der Schliff eine fast homogene Struktur. Dies wäre auch zu erwarten, wenn man sich erinnert, daß das Minimum auf dem Schmelzdiagramm 33.5 Atomproz. Mn (66.5 Atomproz. Cu) entspricht. Gemäß der Ansicht von ROOZEBOOM ist in den Minimis der Kurve fester Lösung die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase die gleiche. Dementsprechend erfolgt auch die Erstarrung einer solchen Legierung theoretisch bei konstanter Temperatur, und während der ganzen Zeit des Erstarrungsprozesses scheiden sich Krystalle von einer und derselben Zusammensetzung aus, folglich muß auch die Struktur solcher fester Lösungen homogen sein.

Beim Überschreiten des Minimums beobachten wir eine Erscheinung, die der früher bei den kupferreichen Legierungen festgestellten gerade entgegengesetzt ist. Hier werden die zentralen Teile der Körner als manganreichere, von dem Ätzungsmittel am

<sup>1</sup> S. ŻEMCZUŻNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38 (1906); *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 413.

<sup>2</sup> A. BAIKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 36 (1904), 111; *Bull. Soc. d'Encourag.* 1903.

stärksten angegriffen, dagegen läßt sich die Peripherie, da sie kupferreicher ist, nur schwächer ätzen. Die Schliffe 5 und 6, Tafel XV, welche Legierungen von 61.24 Atomproz. Cu und von 42.25 Atomproz. Cu entsprechen, mögen als Illustration des oben Gesagten dienen.

Endlich gibt der Schliff 7 von einer Legierung mit 8 Atomproz. Cu (92 Atomproz. Mn) ein Bild der Erstarrung fester Lösung des Kupfers in Mangan. Dieser Schliff ist mit verdünnter Bromwasserlösung geätzt.

Die Mangankupferlegierungen wurden vor uns von LEWS und gleichzeitig mit uns von S. WOLOGDINE untersucht. LEWS (nach den Angaben, die wir GUILLET<sup>1</sup> entnommen haben) fand, daß von der Seite des Kupfers sich feste Lösungen mit einer Grenzkonzentration von etwa 50 Gewichtsprozenten bilden, nicht dagegen von der Seite des Mangans, wenigstens tritt das Eutektikum bei Hinzufügung von 5% Kupfer auf.

In neuerer Zeit ist eine Abhandlung von S. WOLOGDINE<sup>2</sup> erschienen, die derselben Frage gewidmet ist. Das Schmelzdiagramm des Systems Mn + Cu besteht nach seinen Angaben aus 4 Zweigen, besitzt zwei Minima bei 40 und 89 Gewichtsprozent Mangan und ein Maximum bei 18% Mn. Von der Seite des Kupfers kommen feste Lösungen mit einer Grenzkonzentration von 40 Gewichtsprozent Mangan vor, das Maximum aber des Schmelzdiagramms entspricht einer Verbindung  $Mn_4Cu$ , welche ein Eutektikum mit metallischem Mangan bei 89 Gewichtsprozent Mn gibt.

Unsere Beobachtungen, wie aus obigen Ausführungen ersichtlich, schloßen die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen zwischen Mangan und Kupfer aus, diese beiden Komponenten bilden eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen. Wir glauben, daß die Abweichung der beiderseitigen Resultate auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist. Wir haben nämlich zwecks Verhütung der Oxydation, die Schmelzoperation entweder in einem Strom trockenen Wasserstoffs oder, besser, unter einer Chlorbaryumschicht vorgenommen; die Ergebnisse des einen wie des anderen Verfahrens sind identisch. Hingegen hat WOLOGDINE zu demselben Zwecke die Schmelzen mit einer kleinen Menge Holzkohle bedeckt. Es ist möglich, daß unter solchen Bedingungen eine

<sup>1</sup> GUILLET, Etude industr. des alliages (1906), p. 753.

<sup>2</sup> S. WOLOGDINE, Revue de Métallurgie (1907,) p. 1. 25.



Carbonisierung des Mangans stattgefunden hat, und dieser Umstand hat das Auftreten sekundärer Haltepunkte verursacht, die WOLOGDINE beobachtet, wir aber nicht beobachtet haben.

Für die Carbidbildung spricht zum Teil auch, worauf WOLOGDINE hinweist, daß Legierungen mit einem Gehalt von 78—100% Mangan beim Liegen in der Luft in Pulver zerfielen, wobei sie einen charakteristischen Geruch verbreiteten; wir haben aber diese Legierungen ohne irgendwelche Vorsichtsmaßregeln in einer Kartonschachtel während eines Jahres liegen lassen und haben an ihnen keine Veränderungen wahrgenommen; sogar nicht einmal auf der Schliffoberfläche. Wäre diese Eigenschaft, in Pulver mit einem charakteristischen Geruch zu zerfallen dem Mangan, nicht seinem Carbide eigen, so wäre es unmöglich, Mangan in Stücken zu bekommen, wir wissen aber, daß käufliches nach dem Verfahren von GOLDSCHMIDT dargestelltes Mangan sich vorzüglich an der Luft aufbewahren läßt.

Bei der Herstellung von Legierungen mit hohem Mangangehalt ereignete es sich bisweilen, daß der Tiegel schmolz und daß dann eine Carbidbildung in der Schmelze infolge der Berührung mit dem Kryptol begann. Solche Legierungen wurden für unsere Zwecke nicht gebraucht und zeigten beim Liegen in der Luft alle Zerfallserscheinungen, infolge der Reaktion des Carbids mit der Feuchtigkeit und dem Sauerstoffe der Luft.

Deshalb scheint uns, daß der Widerspruch unserer Schlussfolgerungen durch das Carbonisieren der Präparate wohl zu erklären ist, deren S. WOLOGDINE sich bei seinem Studium der Schmelztemperaturen und der Struktur der manganreichen Legierungen bediente.

## II. Mangan-Nickellegierungen.

Zur Herstellung von Mangan-Nickellegierungen benutzen wir elektrolytisches Nickel von KAHLBAUM und nach dem Verfahren von GOLDSCHMIDT dargestelltes Mangan. Zur Gewinnung hoher Temperaturen diente ein Kryptolofen, in dem sich ein MORGANScher Magnesiatiegel befand.

Um die Legierungen während des Schmelzens gegen Oxydation zu schützen, wurde in den Tiegel auf die Oberfläche des Metalles ein Strom trockenen Wasserstoffs geleitet. Die Verwendung des Chlorbariums als schützende Schicht war nicht in allen Fällen ausführbar, da Chlorbarium eine Erhitzung oberhalb 1400° nicht aus-



hält, weshalb wir die meisten Legierungen in Wasserstoffatmosphäre herstellten.

Die Messung der Schmelztemperaturen wurde, wie oben beschrieben, mit dem Registrierpyrometer ausgeführt. Nachdem die abgewogene Menge, die im Mittel 100 g betrug, geschmolzen war, wurde sie sorgfältig gemischt und ein in einer dünnen Porzellanhülle eingeschlossenes Thermoelement in sie eingeführt. Die erhaltenen Legierungen wurden nach der Messung der Schmelztemperaturen einer Analyse unterworfen.

Die Resultate der Bestimmung der Schmelztemperaturen, auf Grund deren das Schmelzdiagramm konstruiert ist, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

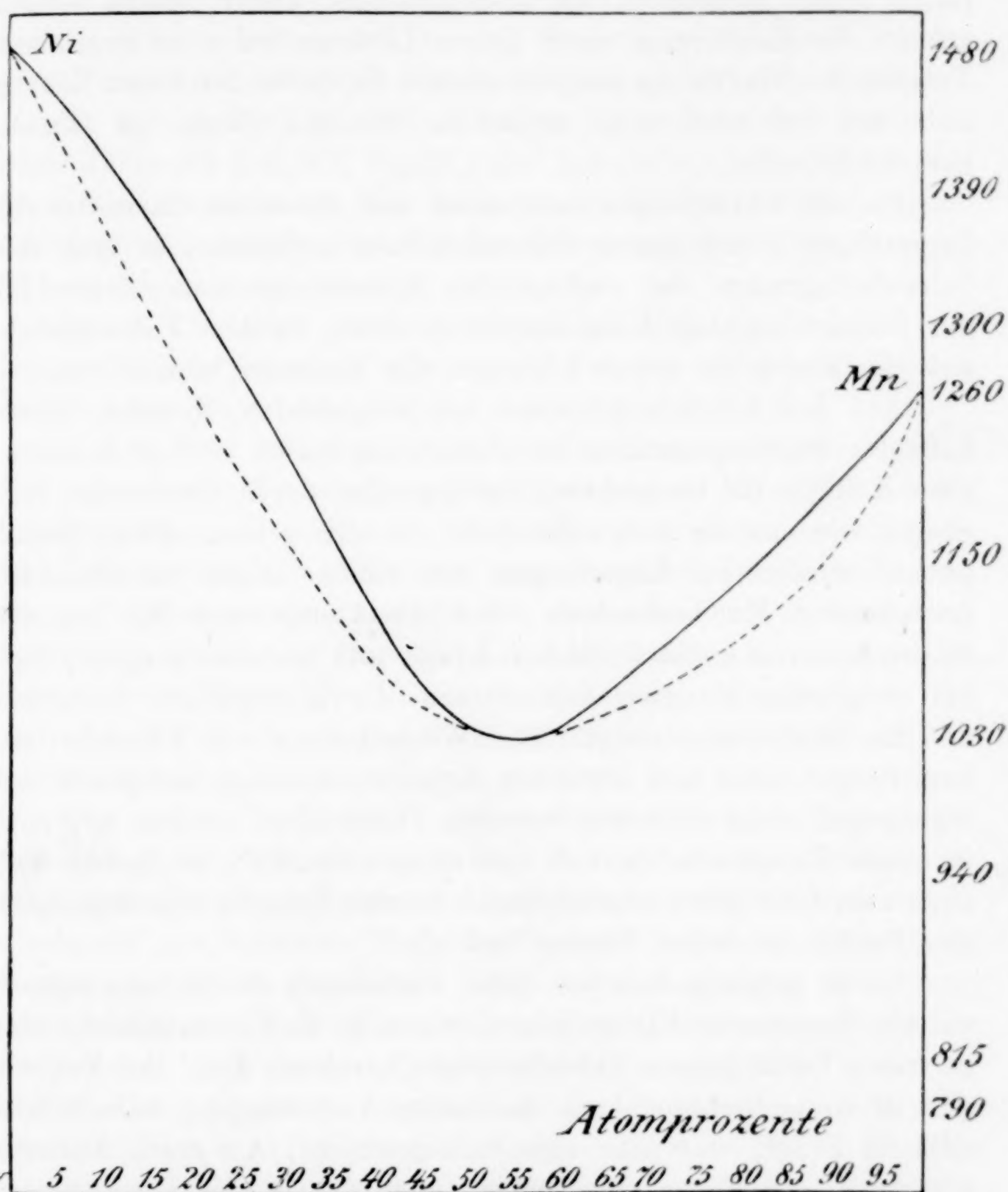
Schmelztemperaturen der Legierungen Ni + Mn.

Atomprocente		Beginn der Krystallisation in °	Ende der Krystallisation in °	Haltepunkt in der festen Phase in °
Ni	Mn			
Ni	0.00	1484		
92.85	7.15	1438	1400	
91.00	9.00	1425	1380	
85.19	14.81	1375	1315	
79.50	20.50	1316	1255	
77.10	22.90	1288	1226	
69.32	30.68	1225	1156	
63.80	36.20	1150	1105	790
61.95	38.05	1135	1090	803
60.20	39.80	1112	1075	811
58.00	42.00	1093	1064	816
51.18	48.82	1045	1037	816
50.00	50.00	1037	1033	816
48.45	51.55	1035	1030	816
47.90	52.10	1035	1030	
42.85	57.15	1031	1030	
40.00	60.00	1033	1031	
28.77	71.23	1087	1060	
16.40	83.60	1146	1108	
11.24	88.75	1189	1142	
0	Mn	1260		

Das erhaltene Schmelzdiagramm ist in Fig. 2 gezeichnet.

Das Schmelzdiagramm stellt eine kontinuierliche Kurve dar, die ein Minimum bei 1030° und 56 Atomprozent Mn hat. Die Ab-

kühlungskurven der Legierungen verschiedener Konzentrationen haben einen Haltepunkt und die Erstarrung erfolgt in einem gewissen Temperaturintervall. Ein derartiger Charakter der Abkühlungskurven weist hier auf die Ausscheidung fester Lösungen hin.



*Fig. 2. Mangan-Nickellegierungen.*

Wenn wir auf den Abkühlungskurven das Ende der Erstarrung für Legierungen verschiedener Konzentrationen bestimmen, wie wir es bei Mn + Cu machten, die erhaltenen Temperaturen als Ordinaten auftragen und deren Endpunkte durch eine kontinuierliche Kurve

verbinden, so erhalten wir eine punktierte Linie, die unterhalb der Linie des Beginnes der Erstarrung liegt. In diesem Fall stellt die obere Kurve die Grenze der Existenz der flüssigen Phase dar, während die untere punktierte Linie das Gebiet der Existenz der festen Phase abgrenzt. Im Zwischenraum dieser beiden Linien erfolgt die Erstarrung einer festen Lösung; bei jeder gegebenen Temperatur werden die ausgeschiedenen Krystalle der festen Lösung sich mit der noch nicht erstarrten flüssigen Phase im Gleichgewicht befinden.

Da die Abkühlungskurven einen und denselben Charakter für Legierungen verschiedener Konzentrationen aufweisen, so muß das Schmelzdiagramm des vorliegenden Systems zu dem Typus III der ROOZEBOOMschen Klassifikation gehören, zu dem Fall nämlich, daß die Kurve der festen Lösungen ein Minimum besitzt.

Auf den Abkühlungskurven des betrachteten Systems unterhalb der Endtemperaturen der Erstarrung lassen sich noch sekundäre Haltepunkte beobachten, hervorgerufen durch thermische Vorgänge, die erst im festen Zustande vor sich gehen. Diese Haltepunkte werden bei Legierungen von einem Gehalt von 36—51.5 Atomprozent Mn beobachtet. Bei 36 Atomprozent Mn ist der Haltepunkt von unbeträchtlicher Länge und undeutlich ausgeprägt; bei steigendem Mangangehalt werden die Haltepunkte deutlicher und die Temperatur steigt. Bei Wiederholung der Versuche mit Legierungen einer und derselben Zusammensetzung, entspricht der Haltepunkt nicht einer und derselben Temperatur, sondern schwankt in einem Temperaturintervall von einigen Graden; es ändert sich auch sein Charakter. Anscheinend werden diese Haltepunkte durch den Zerfall der festen Lösung bedingt.

Es ist möglich, daß bei dieser Zersetzung die Bildung irgendwelcher bestimmten Verbindungen, wie z. B.  $\text{MnNi}$ , stattfindet, oder es treten Verbindungen unbestimmten Charakters auf. Der Versuch gibt in dieser Richtung keine bestimmte Andeutungen, deshalb läßt sich die Frage, was hier eigentlich geschieht, nur nach Analogie mit denjenigen Fällen entscheiden, über die in der Literatur bestimmtere Angaben bestehen.

So geben z. B. nach TAMMANN<sup>1</sup> die Eisen-Nickellegierungen eine Reihe fester Lösungen, die sich im festen Zustande zersetzen unter Bildung einer Verbindung, der TAMMANN die Zusammen-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 211.



setzung  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  zuschreibt. Ferner bildet sich bei der Zersetzung fester Lösungen des Systems:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>1</sup> das Doppelsalz  $\text{NaKCO}_3$ , dessen Existenz durch seine Bildung aus wässerigen Lösungen bestätigt wird. Als Beispiel der Bildung von Verbindungen unbestimmten Charakters kann das System  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  dienen. Hier scheidet sich bei der Zersetzung der festen Lösung eine Phase von variabler Zusammensetzung (40—78 Molekularprozent  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) aus; der letzte Körper kommt in der Natur als Mineral Glaserit ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Arkanit vor. Die Gesamtheit dieser Tatsachen macht die Vermutung über die Bildung irgendwelcher Verbindungen auch bei der Zersetzung der festen Mangan-Nickellösungen wahrscheinlich.

Ihrem Charakter nach unterscheidet sich die Struktur der Mangan-Nickellegierungen sehr wenig von der oben beschriebenen Struktur der Kupfer-Manganlegierungen.

Fig. 8, Tafel XVI, veranschaulicht die Erstarrung fester Lösung mit einem hohen Nickelgehalt (79.5 Atomprozent Ni). Wie bei den Kupferlegierungen zeigt sich auch hier eine Verschiedenheit in der Struktur und dem Verhalten zum Ätzmittel der zentralen und der peripherischen Teile der Körner, was von der Verschiedenheit der Zusammensetzung der Krystalle abhängig ist, die sich am Beginn und Ende des Erstarrungsprozesses abscheiden. Die zentralen Teile, als manganärmere, lassen sie schwächer als die Peripherie ätzen.

Fig. 9 und 10, Tafel XVI, geben die Schlitze zweier Legierungen von fast gleicher Zusammensetzung aber unter verschiedenen Abkühlungsbedingungen wieder. Die Legierung mit 60.2 Atomprozent Ni wurde auf gewöhnlichem Wege im Verlaufe 1 Stunde während des Registrierprozesses abgekühlt. Die zweite Legierung (60 Atomprozent Ni) wurde langsam unter einer Chlorbariumschicht im Kryptolofen in 4 Stunden abgekühlt. Die ungeglühte Legierung besitzt eine homogenere Struktur, die im allgemeinen der Struktur der nickelreicheren Legierungen ähnelt, dagegen besitzt die geglühte Legierung eine etwas verschiedene Struktur. Aus dem Umstande, daß Legierungen mit einem Gehalt von 36—51.5 Mn (64—48% Ni), wie schon bei der Beschreibung ihrer Abkühlungskurven erwähnt, einen sekundären Haltepunkt haben, ist die Annahme zulässig, daß feste Lösungen bei Temperaturerniedrigung zerfallen und daher

<sup>1</sup> N. S. KURNAKOW und S. ŻEMCZUŻNY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 39 (1907), 123.

erklärt sich die große Strukturverschiedenheit dieser beiden Legierungen.

Schliffe mit einem Gehalt von 50 Atomprozent Ni geben ein ähnliches Bild.

Fig. 11 Tafel XVI entspricht einer Legierung von 42.85 Atomprozent Ni. Hier sind Dendriten einer festen Lösung sichtbar, welche bei starker Vergrößerung ein Bild des Zerfallens der Krystalle in kleinere Bestandteile gibt, wie das Fig. 12 Tafel XVI zeigt.

Die Struktur der manganreichsten Legierungen erinnert in allgemeinen Zügen an die Bilder der Erstarrung fester Lösungen, welche von uns bei der Betrachtung der Struktur der Kupfer-Manganlegierungen beschrieben wurden.

Die Untersuchungen der Mangan-Kupfer- und Mangan-Nickellegierungen führen zum Schluss, daß hier der Fall einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen vorliegt. Die Zusammensetzung dieser festen Lösungen läßt sich nach dem Vorschlag des Professor N. S. KURNAKOW<sup>1</sup> durch die allgemeine Formel  $AB^{n_1-N_2}$  ausdrücken, wo  $A$  und  $B$  — die Komponenten des Systems,  $n_1$  und  $N_2$  die Grenzen der Konzentrationsänderung der festen Phase sind, ausgedrückt durch die Anzahl der Atome der Komponente  $B$ , die auf je ein Atom  $A$  kommen. Dann läßt sich die Zusammensetzung der Kupfer-Manganlegierungen durch die Formel:  $\text{CuMn}^{0-\infty}$  und die der Mangan-Nickellegierungen  $\text{NiMn}^{0-\infty}$  ausdrücken.

Diese ununterbrochene Konzentrationsänderung der festen Lösungen dient zur Bestätigung der Annahme,<sup>1</sup> daß Metalle, die ähnliche Atomgewichte haben und in einer und derselben Horizontalreihe des periodischen Systems stehen, die Fähigkeit besitzen, feste Lösungen von sehr beträchtlichen Konzentrationen, zuweilen auch isomorphe Gemische in allen Verhältnissen zu bilden. Diese Ansicht vertritt auch TAMMANN in der vor kurzem erschienenen Abhandlung: „Über Isomorphismus der Elemente“.

<sup>1</sup> N. S. KURNAKOW und S. ŽEMCZUŽNY, Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold, *Ann. d. Polyt. Inst.* **6** (1906), 557; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **39** (1907), 218; *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 156.

*St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

## Die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten.

Von

S. ŽEMCZUŽNY.<sup>1</sup>

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

Bis in die neueste Zeit hinein wurde zur Erforschung der Salzschnelzen ausschliesslich die Schmelzmethode angewandt, hingegen die Frage nach deren Mikrostruktur seltsamerweise aufser Acht gelassen.<sup>2</sup>

Dies liegt wohl einerseits an der Schwierigkeit gute Schliffe zu gewinnen, andererseits an dem Brauche, diese Schliffe unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht zu untersuchen, wie es bei der Untersuchung der Gesteine geschieht.

Es ist hervorzuheben, dass die Untersuchung der Salzschniffe bei durchfallendem Licht grosse Schwierigkeiten bietet. Sehr dünne Strukturelemente des Eutektikums haben, wie aus den beigefügten Mikrophotographien ersichtlich, die Dimensionen von  $\frac{1}{200}$  bis  $\frac{1}{400}$  mm.

Um dieselben im durchfallenden Lichte sichtbar zu machen, muss man Schliffe von derselben Dickenordnung herstellen; sonst werden diese Elemente übereinander lagern. Die Herstellung solcher Schliffe bei Salzschnelzen macht aufserordentliche Schwierigkeiten.

Viel einfacher ist es, Schliffe für reflektiertes Licht herzustellen; dann kommt es auf die Dicke nicht an und die feinen Strukturelemente treten ziemlich deutlich hervor.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin. Erschienen in den *Ann. d. Petersb. Polytechn. Institut* 6 (1906), 443.

<sup>2</sup> Nur in der Arbeit von R. LORENZ und W. RUCKSTUHL, Über Kaliumbleichloride, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 71, findet sich neben dem Schmelzdiagramm eine ausführliche krystallographische Untersuchung angegeben.



In der Abhandlung: „Porphyrartiges Gefüge und Eutektikum“ wendete ich und F. LEWINSON-LESSING<sup>1</sup> unser gemeinsames Interesse der Mikrostruktur der Salzschnmelzen zu und zeigten, daß sie sich von der Struktur der Metallegierungen nur unwesentlich unterscheidet. Die Gestze, welche die Kristallisation der geschmolzenen Gemische beherrschen, sind ebenso wie auf die Metallegierungen auch auf Salze und auf Silikate anwendbar; daher muß die Struktur der einen wie der anderen in analogen Fällen die gleichartige sein.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Untersuchung der Salzschnmelzen das Studium deren Mikrostruktur zugleich mit dem Studium des Schmelzdiagramms angewendet.

Als Ausgangsmaterial dienten reine Salzpräparate von KAHLBAUM. Es wurden 35—50 g angewandt. Das Gemisch der vorher ausgeglühten Salze wurde in einen Porzellantiegel eingetragen, der sich in einem Graphittiegel befand, wobei der Zwischenraum zwischen deren Wänden mit feinem Sand ausgefüllt war. Der Schmelzprozeß wurde im Fletscherofen ausgeführt. Nach Beendigung der Schmelzoperation wurde der Tiegel mit einem verschiebbaren Deckel aus feuerbeständigem Ton bedeckt und der Ofen geschlossen.

In das geschmolzene Gemisch wurden die Drähte des Thermoelementes eingetaucht und die Bestimmung der Schmelztemperaturen geschah mit Hilfe des Registrierpyrometers des Herrn Prof. N. KURNAKOW.<sup>2</sup> Vor jeder Versuchsreihe wurde der Apparat graduiert; zu diesem Zwecke wurden auf das lichtempfindliche Papier entsprechende Grundlinien aufgetragen; als solche dienten die Schmelztemperaturen des Ag (962°), Sb (631°), Zn (419°), Pb (327°), Sn (232°).

### I. Die Schnmelzen von $KCl + K_2CrO_4$ .

Das neutrale Kaliumchromat ändert beim Erhitzen seine Farbe vom gelb in rot, wobei es stark dekrepitiert. Beim Auskrystallisieren aus dem geschmolzenen Zustande scheidet sich das  $K_2CrO_4$  in roten Krystallen aus, die nachher die normale gelbe Farbe annehmen.

Eine derartige Erscheinung wurde schon längst beobachtet und in Zusammenhang mit der Existenz einer zweiten Modifikation gebracht, deren Umwandlungstemperatur nicht ermittelt wurde.

<sup>1</sup> S. ŻEMCZUŻNY und F. LEWINSON-LESSING, *Ann. d. Polyt. Inst.* 5 (1906), 207.

<sup>2</sup> *Ann. d. Polyt. Inst.* 1904, 1; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1904; *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 184.

Die Bestimmungen mit Hilfe des Registrierpyrometers ergaben, daß diese Umwandlung in die zweite Modifikation sich bei  $679^{\circ}$  vollzieht, wobei die Schmelztemperatur zu  $984^{\circ}$  erhalten wurde, was etwas von LE CHATELIERS<sup>1</sup> Bestimmung abweicht, der  $975^{\circ}$  angibt. Der Haltepunkt auf der der Umwandlung in die zweite Modifikation entsprechenden Abkühlungskurve ist von ziemlich großer Dauer und der Zeit nach fast um das doppelte kleiner als der Haltepunkt, der der Krystallisation aus der Schmelze entspricht.

Die ziffermäßigen Daten, die sich auf die Bestimmung der Schmelztemperaturen beziehen, sind in Tabelle 1 und Schmelzdiagramm Fig. 1 wiedergegeben. Das Schmelzdiagramm besteht aus 2 Zweigen, die sich im eutektischen Punkte bei  $658^{\circ}$  schneiden, der der Zusammensetzung von 31.5 Molekularproz.  $K_2CrO_4$  (68.5 Molekularproz. KCl) entspricht.

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen von KCl +  $K_2CrO_4$ .

Molekular- prozente	Beginn der Krystallisation in $^{\circ}$	Eutektischer Haltepunkt in $^{\circ}$	Modifikationen in $^{\circ}$
KCl	790		
1.78 $K_2CrO_4$	781.5	656	
4.19	770.5	656	
10.3	745	657	
16.35	720	658	
22.52	694	658	
30.00	664	658	
38.50	682	658	
46.33	718	658	676
53.52	768	658	676
60.00	804	658	676
70.06	864	658	676
75.50	886	658	676
78.00	906	658	676
80.06	916	658	676
89.80	958	658	676
91.90	960	657	676
$K_2CrO_4$	984		679

Die Abkühlungskurven auf dem Zweige AB haben 2 Haltepunkte: der erste bei veränderlicher Temperatur in Abhängigkeit

<sup>1</sup> LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim.* 47 (1887), 300.

von der Zusammensetzung entspricht der Krystallisation des Chlorkaliums aus dem geschmolzenen Gemische, der zweite — der eutektische — bei konstanter Temperatur  $658^{\circ}$ , ist durch das gleichzeitige Auskrystallisieren der beiden Komponenten des Systems charakterisiert.

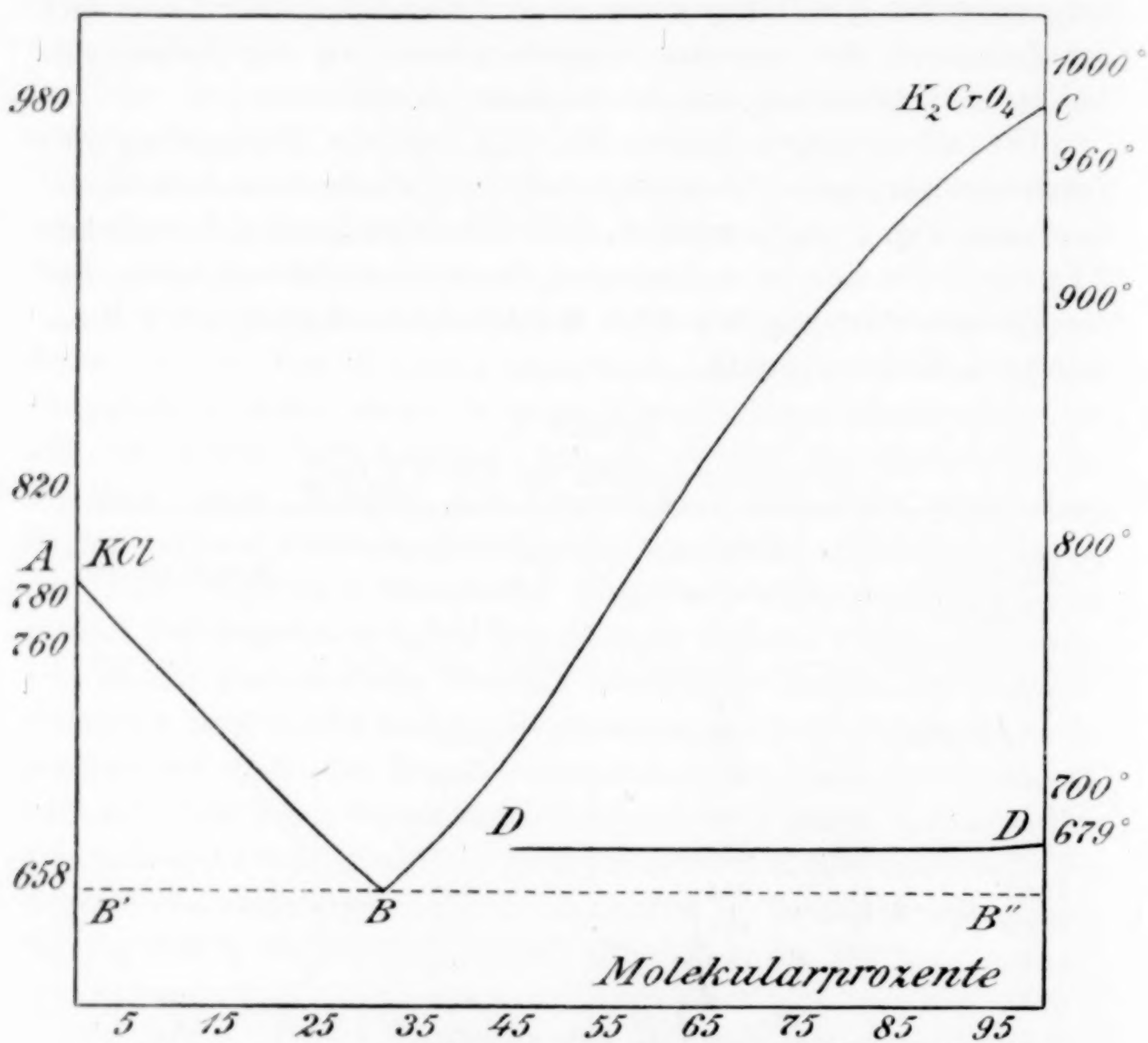


Fig. 1. Schmelzdiagramm:  $KCl + K_2CrO_4$ .

Der eutektische Haltepunkt tritt schon bei dem Gehalt von 1.78 Molekularproz.  $K_2CrO_4$  auf und ist von ziemlich merklicher Länge, woraus man schließen muß, daß von der Seite des Chlorkaliums sich keine feste Lösungen mit  $K_2CrO_4$  bilden; derselbe erreicht sein Maximum im Punkte  $B$  bei 31.5 Molekularproz. und fängt weiterhin an abzunehmen.

Der Zweig  $AB$  ist durch die Ausscheidungen der Kaliumchromatkrystalle charakterisiert, deren Schmelztemperatur mit steigendem  $KCl$ -Gehalt in der geschmolzenen Masse erniedrigt wird. Die Abkühlungskurven haben 3 Haltepunkte: der erste entspricht der



Krystallisation des  $K_2CrO_4$ , der zweite bei der Temperatur  $676^\circ$  ist durch die Umwandlung des  $K_2CrO_4$  in die zweite Modifikation bedingt. Diese Umwandlung erfolgt für reines  $K_2CrO_4$  bei  $679^\circ$ , für seine Gemische mit KCl findet sie schon bei  $676^\circ$  statt, infolge der Bildung fester Lösungen von geringer Konzentration.

Unterhalb des der Umwandlung in die 2. Modifikation entsprechenden Haltepunktes läßt sich auf den Abkühlungskurven ein dritter Haltepunkt *B*, ein eutektischer, bei  $658^\circ$  beobachten. Bei 10.2 Molekularproz. KCl ist der eutektisch Haltepunkt von geringer Länge.

Wenn man nach TAMMAN<sup>1</sup> auf die Abszissenachse die prozentische Zusammensetzung, auf die Ordinatenachse die Länge der eutektischen Haltepunkte aufträgt, so ergibt diese Konstruktion für die Länge des eutektischen Haltepunktes bei 4 Molekularproz. KCl den Wert Null. Dies Verhalten weist auf das Vorhandensein fester Lösungen mit der Grenzkonzentration von etwa 4 Molekularproz. KCl von der Seite des  $K_2CrO_4$  hin. Im Zusammenhang mit der Existenz fester Lösungen steht die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des Kaliumchromates von  $679^\circ$  auf  $676^\circ$ .

Die Mikrostruktur der Schmelzen steht im vollen Einklang mit den Ergebnissen des Schmelzdiagramms.

Auf dem der Kristallisation des Chlorkaliums entsprechenden Zweige *AB* sind KCl-Krystalle im eutektischen Gemische sichtbar, auf dem Zweige *BC* scheiden sich  $K_2CrO_4$ -Krystalle aus, umgeben von der eutektischen Masse. Schliff Nr. 1 (Tafel XVII) entspricht dem Zweige *AB*. Nach leichter Behandlung dieses Schliffes mit Spiritus treten auf dem Untergrunde des Eutektikums dunkle KCl-Krystalle auf; in Wirklichkeit sind dies jedoch nur Hohlräume, die an Stelle der mit Spiritus herausgelösten Krystalle entstanden sind. Das Kaliumchromat wird von Spiritus nicht ausgelaugt, und daher sind auf Schliff Nr. 2 weiße  $K_2CrO_4$ -Krystalle in der eutektischen Masse zu sehen. Der Schliff entspricht dem Zweige *CB*.

## II. Schmelzen von $KCl + K_2Cr_2O_7$ .

Kaliumbichromat scheidet sich aus dem geschmolzenen Zustande in dunkelroten Krystallen aus, die bei weiterer Abkühlung etwas heller werden, wobei sie in Pulver unter bedeutender Volumenausdehnung zerfallen.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 45, 24.

Auf diese Erscheinung wurde zuerst MITSCHERLICH<sup>1</sup> aufmerksam. Aus Erscheinungen dieser Art wurde auf die Existenz einer zweiten Modifikation bei einer Temperatur von etwa 240° geschlossen. Bei dieser Temperatur erfährt das Salz eine so erhebliche Volumenzunahme, daß das Reagensglas, in dem das Salz schmilzt, zerspringt.

Die Versuche, mit Hilfe des Thermometers die bei diesem Vorgange entwickelte Wärme zu bestimmen, führten zu keinem positiven Resultaten, es wurden keine Haltepunkte in dem Verlaufe der Temperaturänderung beobachtet. Aus diesem Grunde ist die Umwandlung, die das Kaliumbichromat beim Übergang in die zweite Modifikation erfährt, zur Kategorie derjenigen Umwandlungen gerechnet worden, die trotz einer bedeutenden Volumzunahme ohne merkliche Energieänderungen vor sich gehen.<sup>2</sup>

Tabelle 2.

Schmelztemperaturen der Schmelzen KCl + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Molekular- procente	Beginn der Krystallisation in °	Eutektischer Haltepunkt in °	Modifikationen in °
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	395		236
4.32 KCl	385		235
9.31	378		234
15.29	371		
20.00	370		
25.00	368		
30.00	381	366	
30.95	383	366	
35.00	410	366	
41.55	458	366	
50.00	523	366	
60.00	582	366	
70.00	642	366	
78.70	685	366	
86.42	722	366	
93.47	757.5	365	
97.45	776.5	365	
KCl	790		

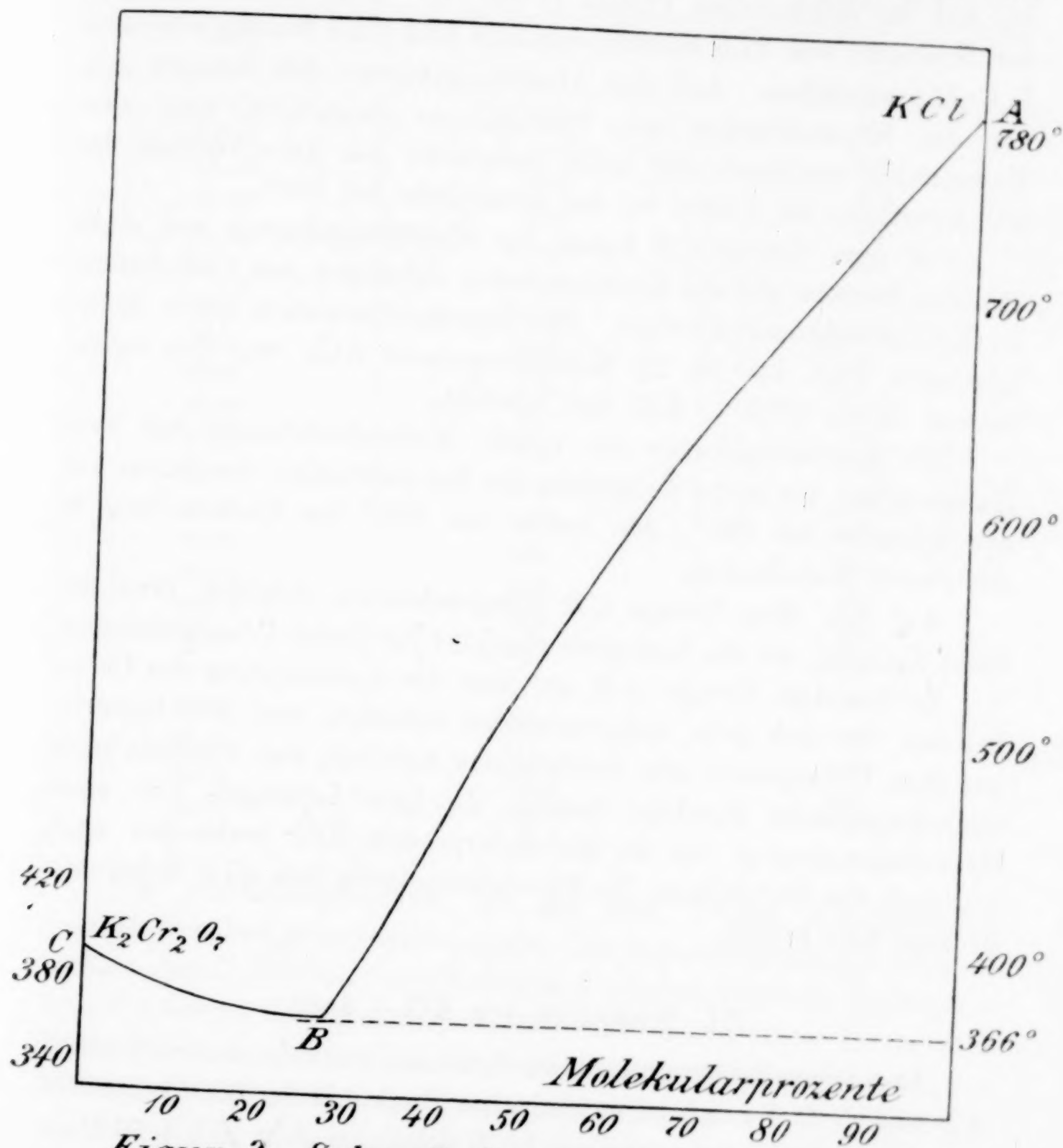
Das Studium der Abkühlungskurve der K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Schmelze mit Hilfe des Registrierapparates zeigte die Irrtümlichkeit dieser Schlussfolgerung. Die Abkühlungskurve des Kaliumbichromats hat einen

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 28, 120.

<sup>2</sup> TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen (1903), S. 40.

ziemlich deutlich ausgesprochenen Haltepunkt unterhalb der Schmelztemperatur bei  $236^{\circ}$ .

Mißt man auf dem Diagramm die Längen der Haltepunkte, die dem Schmelzen und dem Übergang in die zweite Modifikation



Figur 2. Schmelzdiagramm d. Systems  $KCl + K_2Cr_2O_7$

entsprechen, so ergibt sich ihr Verhältnis zu 20—25 und demgemäß muß auch das Verhältnis zwischen den bei diesen Prozessen entwickelten Wärmemengen annähernd dasselbe sein.

Um diese Umwandlung in die zweite Modifikation auf thermischem Wege zu ermitteln, muß das Thermometer in das ge-



schmolzene Salz ohne Hülle eingetaucht werden, anderen Falles bekommt die Haltelinie die Form einer gestreckten Welle; außerdem muß die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu gering sein.

Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen  $AB$  und  $BC$ , die sich im eutektischen Punkte  $B$  bei  $366^{\circ}$  und bei einem Gehalt der Schmelze von 27.5 Molekularprozent  $KCl$  (72.5 Molekularprozent  $K_2Cr_2O_7$ ) schneiden. Auf den Abkühlungskurven des Zweiges  $AB$ , der der Krystallisation des Chlorkaliums entspricht, sind zwei Haltepunkte merkbar; der erste entspricht der Ausscheidung der  $KCl$ -Krystalle, der zweite ist der eutektische bei  $366^{\circ}$ .

Auf dem Zweige  $CB$  haben die Abkühlungskurven nur einen Haltepunkt, was auf die Existenz fester Lösungen von Chlorkalium im Kaliumbichromat hinweist. Die Grenzkonzentration dieser festen Lösungen liegt bei ca. 25 Molekularprozent  $KCl$ , was den eutektischen Punkt (27.5 %  $KCl$ ) fast erreicht.

Die Abkühlungskurve des reinen Kaliumbichromats hat zwei Haltepunkte; der erste entspricht der Krystallisation des Salzes aus der Schmelze bei  $395^{\circ}$ , der zweite bei  $236^{\circ}$  der Umwandlung in die zweite Modifikation.

Auf den dem Zweige  $CB$  entsprechenden Schliffen (von der Seite  $K_2Cr_2O_7$ ) ist die homogene Struktur der festen Lösung sichtbar.

In den dem Zweige  $AB$ , auf dem die Ausscheidung des Chlorkaliums vor sich geht, entsprechenden Schliffen, sind  $KCl$ -Dendrite auf dem Untergrunde des Eutektikums sichtbar, das übrigens keine charakteristische Struktur besitzt, da feste Lösungen mit einer Grenzkonzentration von 25 Molekularprozent  $KCl$  vorhanden sind, während das Eutektikum die Zusammensetzung von 27.5 Molekularprozent  $KCl$  besitzt.

### III. Schmelzen von $KCl + AgCl$ .

Das Schmelzdiagramm dieses Systemes besteht aus zwei Zweigen  $AB$  und  $BC$ , die sich im eutektischen Punkte  $B$  bei  $360^{\circ}$  schneiden, der einer Zusammensetzung von 30 Molekularprozent  $KCl + 70$  Molekularprozent  $AgCl$  entspricht.

Die ziffernmäßigen Daten, auf Grund deren das Diagramm (Fig. 3) konstruiert ist, sind in Tabelle 3 angeführt. Die Schmelztemperatur des Silberchlorids ergab sich zu  $451^{\circ}$ , was mit den Bestimmungen von CARNELLEY<sup>1</sup> übereinstimmt.

<sup>1</sup> CARNELLEY, *Journ. Chem. Soc.* 33 (1878), 273.

Tabelle 3.

Schmelztemperaturen des Systems KCl + AgCl.

Molekularprocente	Beginn der Krystallisation in °	Eutektischer Haltepunkt in °
AgCl	451	
2.57 KCl	439	306
6.68	426	306
11.33	405	306
15.94	384	306
21.75	353	306
25.70	329	306
26.2	330	306
32.3	319	306
38.3	383	306
43.86	444	306
45.00	457	306
47.51	474	306
50.12	494	306
52.49	512	306
54.88	535	306
60.00	562	306
64.73	596	306
72.61	638	306
77.81	667	306
83.30	700	306
88.97	730	306
94.52	760.5	305
KCl	790	

Die Abkühlungskurven der auf dem Zweige *AB* liegenden Schmelzen haben je zwei Haltepunkte: Der erste entspricht der Krystallisation des Chlorsilbers aus Schmelzen von verschiedener Konzentration, der zweite, der eutektische Haltepunkt bei konstanter Temperatur 306°, ist durch gleichzeitige Krystallisation beider Komponenten des Systems charakterisiert.

Der Zweig *CB* ist durch Ausscheidung der KC-Krystalle aus der geschmolzenen Masse charakterisiert. Die Abkühlungskurven der auf diesem Zweige liegenden Schmelzen haben je zwei Haltepunkte: der erste entspricht der Ausscheidung des Chlorkaliums, der zweite ist der eutektische bei 306°.

Trägt man nach TAMMANN<sup>1</sup> auf die Abszissenachse die pro-

<sup>1</sup> TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 45, 24.

zentuale Zusammensetzung und auf die Ordinaten die Länge (Dauer) der eutektischen Haltepunkte für Schmelzen von verschiedener Zusammensetzung ein, so wird das Maximum der Zeitdauer dem

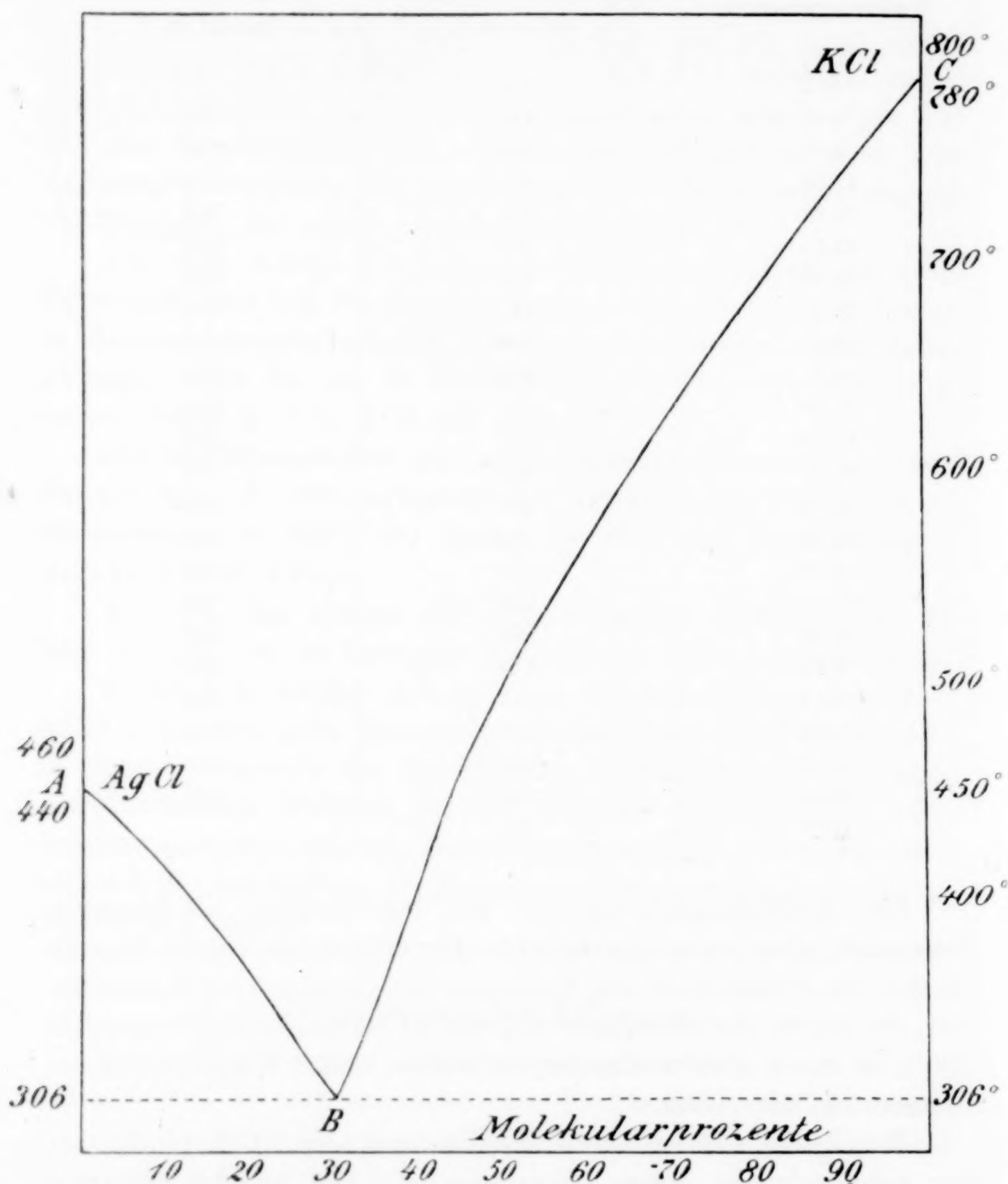


Fig. 3. Schmelzdiagramm d. Systems  $KCl + AgCl$

Punkte B (30 Molekularprozent KCl) entsprechen; von beiden Seiten des Maximums nimmt die Dauer des eutektischen Haltens ab und wird fast bei den dem reinen KCl und AgCl entsprechenden Ordinaten gleich Null.



Diese Beobachtung deutet an, daß im vorliegenden System entweder sich keine feste Lösungen oder nur solche von geringer Konzentration bilden.

Die Mikrostruktur der Schmelzen stimmt mit den Resultaten des Diagrammes überein. In den dem Zweige *AB* entsprechenden Schliffen lassen sich Krystalldendriten des Chlorsilbers in dem eutektischen Gemische beobachten; dagegen bei Erstarrung der auf Zweige *BC* liegenden Schmelzen krystallisiert in der eutektischen Masse Chlorkalium aus, was sich durch Auftreten von dunklen Chlorkaliumdendriten kennzeichnet.

Schliff Nr. 4 entspricht einer 35 Molekularprozent KCl enthaltenden Schmelze. Nach Behandlung desselben mit Spiritus werden auf dem Untergrunde des gut ausgebildeten Eutektikums KCl-Dendriten sichtbar.

*St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

## Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Titan.

Von

H. D. NEWTON.<sup>1</sup>

Vor ungefähr 40 Jahren hat F. PISANI<sup>2</sup> gefunden, daß Titansäure in der Weise bestimmt werden kann, daß man sie mit Zink in salzsaurer Lösung reduziert, wobei die Reaktion durch Erwärmung unterstützt wird, sodann das ungelöste Zink entfernt, abwäscht und die Lösung mit Permanganat titriert. PISANI stellte fest, daß dies Verfahren ausgezeichnete Resultate gibt, führte jedoch keine Beleganalysen an. MARIGNAC<sup>3</sup> wendete PISANIS Verfahren kurz nach dessen Veröffentlichung zur Bestimmung von Titansäure neben Niobsäure an. MARIGNACS Arbeitsweise unterschied sich jedoch etwas von der PISANIS, insofern er die Titansäure unter Ausschluss von Luft mit Hilfe eines langen Zinkstabes reduzierte, der in den Hals des Reduktionskolbens hineinragte, und nach beendigter Reduktion entfernt wurde, worauf die Titration der Lösung direkt in demselben Kolben erfolgte. Die Beleganalysen sind gut, obwohl die Werte, besonders bei Anwendung großer Titanmengen, etwas niedrig sind.

Etwas später änderten WELLS und MITCHELL<sup>4</sup> die von MARIGNAC verbesserte PISANISCHE Methode, in der Weise, daß sie schwefelsaure Lösungen anwandten und diese vor Oxydation während der Abkühlung und der Titration durch einen Kohlensäurestrom schützten. Die Experimentalergebnisse lagen immer noch tiefer als die theoretischen Werte; der größere Betrag dieses Fehlers wurde von den Verfassern auf die Oxydationswirkung der Luft geschoben, die trotz der angewandten Vorsichtsmafsregeln Zutritt zur Lösung fand.

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

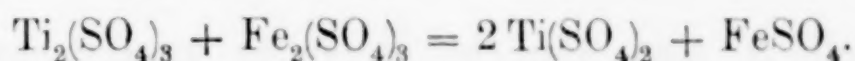
<sup>2</sup> *Compt. rend.* 59, 298.

<sup>3</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 7, 112.

<sup>4</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 878.

In der Untersuchung, die hier beschrieben werden soll, wurde der Versuch gemacht, die Oxydationswirkung der Luft in der Weise auszuschließen, daß man Reduktion und Abkühlung in einer Wasserstoffatmosphäre vornahm, und eine dem Titansesquioxyd äquivalente Ferrosalzmenge durch Zusatz von überschüssigem Ferrisalz erzeugte. Eine kalte Ferrosalzlösung wird, wie bekannt ist, durch atmosphärischen Sauerstoff nur langsam verändert.<sup>1</sup>

Die Reaktion zwischen den Salzen von Eisen und Titan findet nach der folgenden Gleichung statt:



Für diese Untersuchung wurden die Titanlösungen hergestellt durch Behandeln von umkrystallisiertem Kalium-Titanfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure, Verdampfen des Gemisches bis zum Rauchen der Säure und Verdünnen auf ein bekanntes Volumen. Der Gehalt der so bereiteten Lösung wurde nach dem Azetatverfahren<sup>2</sup> festgestellt, das wegen des Fehlens von Eisen im vorliegenden Falle etwas modifiziert werden konnte.

Gemessene Mengen dieser Lösung wurden in einen Kolben von etwa 100 ccm Inhalt gebracht, und eine bestimmte Menge Zink (mit bekanntem Eisengehalt) zugesetzt; sodann wurde die Lösung soweit verdünnt, daß sie ungefähr 10% konzentrierte Schwefelsäure enthielt, was ausreichend war, die Titansäure in Lösung zu halten, ohne daß jedoch das reduzierte Oxyd dadurch oxydiert wurde. Im Hals des Kolbens saß ein Gummistopfen, durch den ein Einleitungsrohr und ein kleiner Scheidetrichter ging. Während über der Flüssigkeit dauernd eine Wasserstoffatmosphäre vorhanden war, wurde schwach erwärmt, bis alles Zink gelöst war, hierauf liefs man die Lösung abkühlen; im ganzen dauerte die Operation etwa eine Stunde. Sodann führte man einen Überschufs von Ferrisulfat durch den Scheidetrichter ein und liefs dann sogleich kaltes, frisch destilliertes Wasser nachfließen, bis der Kolben bis zum Hals gefüllt war. Schliesslich gofs man den Kolbeninhalt in einen Literkolben mit mehr kaltem destillierten Wasser und titrierte die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Kaliumpermanganat.

In der folgenden Tabelle sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

<sup>1</sup> PETERS und MOODY, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* 12, 367.

<sup>2</sup> GOOCH, *Amer. Chem. Journ.* 7, 283.



Tabelle 1.

Titansulfatlösung in ccm	KMnO <sub>4</sub> in ccm	Angew. TiO <sub>2</sub> in g	Gef. TiO <sub>2</sub> in g	Fehler in g
30	6.50	0.0520	0.0523	+0.0003
30	6.52	0.0520	0.0524	+0.0004
30	6.45	0.0520	0.0519	-0.0001
30	6.50	0.0520	0.0523	+0.0003
30	6.48	0.0520	0.0521	+0.0001
30	6.42	0.0520	0.0518	-0.0002
30	6.50	0.0520	0.0523	+0.0003

In Tabelle 2 sind ähnliche Versuche zusammengestellt, bei denen grössere Titansäuremengen zur Anwendung kamen.

Tabelle 2.

Titansulfatlösung in ccm	KMnO <sub>4</sub> in ccm	Angew. TiO <sub>2</sub> in g	Gef. TiO <sub>2</sub> in g	Fehler in g
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.93	0.1596	0.1598	+0.0002
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.90	0.1596	0.1595	-0.0001
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.90	0.1596	0.1595	-0.0001
25	19.85	0.1596	0.1591	-0.0005
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.88	0.1596	0.1594	-0.0002
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003
25	19.95	0.1596	0.1599	+0.0003

Diese Versuche zeigen, daß es möglich ist, Titansäure mit Hilfe von Zink in einem kleinen Kolben zu reduzieren und erfolgreich zu bestimmen, wenn man die Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre ausführt, einen Überschuss von Ferrisulfat hinzufügt und die entstehende, dem Titan äquivalente Ferrosalzmenge mit Kaliumpermanganat titriert. Der Faktor für metallisches Eisen, dividiert durch 0.689 gibt den Faktor für Titandioxyd.

Zum Schlusse wünsche ich Herrn Professor F. A. GOOCH für Rat und Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Dezember 1907.

## Zur Chemie des Schwefelstickstoffes.

Von

H. WÖLBLING.

Schwefelstickstoff  $N_4S_4$  ist im Laufe der letzten Jahrzehnte wiederholt Gegenstand interessanter Untersuchungen<sup>1</sup> gewesen, ohne daß bisher Aufklärung auf diesem Gebiete erreicht ist. Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit der Reaktionsprodukte gestalten die Arbeiten mit  $N_4S_4$  äußerst mühevoll und haben in Verbindung mit den Unannehmlichkeiten des üblen Geruches und der Gesundheitschädlichkeit manche Untersuchung vorzeitig zum Abschlufs gebracht.

Im Folgenden gebe ich die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mit  $N_4S_4$  wieder, die vor allem durch die Gewinnung eines wasserstoffhaltigen Reduktionsproduktes von Bedeutung sind. Die Versuche haben inzwischen durch eine auf meine Anregung unternommene Arbeit von K. RÖTGERS<sup>2</sup> eine Erweiterung erfahren und werden hinsichtlich der H-Verbindung von mir fortgesetzt.

$N_4S_4$  bildet mit vielen Halogenverbindungen fast momentan schön gefärbte Additionsprodukte, wenn die Komponenten in Form der Lösung in  $CCl_4$  oder  $C_6H_6$  vereinigt werden. Die in dieser Weise reagierenden Halogenverbindungen gehören meist indifferenten, zwischen Metallen und Nichtmetallen stehenden Elementen, wie Ti, Zr, Sb, Sn an. Bemerkenswert ist dabei, daß bei Sn und Sb nur Halogenverbindungen der höheren Valenzform derartige Additionsprodukte bilden, während  $SnCl_2$ ,  $SbCl_3$  und ebenso auch  $AsCl_3$  dies nicht tun. Auch mit  $PCl_3$ , sowie mit orga-

<sup>1</sup> LAURENT, *Compt. rend.* 29, 557. — FORDOS und GELIS, *Compt. rend.* 31, 702. — DEMARCAY, *Compt. rend.* 91, 854. — SCHENK, *Ann.* 290, 177. — ANDREOCCI, *Atti d. R. Acc. d. Lincei* 5, 254. — MUTHMANN und CLEVER bzw. SEITTER, *Ber.* 29, 340 bzw. 30, 627. — RUFF, *Ber.* 37, 1595 u. 38, 549 u. 2659.

<sup>2</sup> K. RÖTGERS, Inaug.-Dissert., Berlin 1908.

nischen Halogenverbindungen  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$ , und mit Phosgen und Benzylchlorid verband sich Schwefelstickstoff nicht. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Kohlenstofftetrachlorid; Benzol und Chloroform zeigen zum Teil störende Nebenreaktionen.

$N_4S_4 \cdot TiCl_4$ .

$TiCl_4$  erzeugt in Schwefelstickstofflösungen momentan einen flockigen, amorphen Niederschlag von braunroter Farbe, der an feuchter Luft bald gelb wird und sich allmählich vollständig zersetzt. Zwecks Darstellung werden zur siedenden Lösung von 4 g  $N_4S_4$  in  $CCl_4$  5 g  $TiCl_4$  nach Verdünnung mit  $CCl_4$  hinzugegeben. Der braune Niederschlag setzt sich schnell zu Boden und läßt sich von der überstehenden Flüssigkeit, welche durch weiteren  $TiCl_4$ -Zusatz nicht mehr getrübt wird, durch Dekantieren trennen. Alsdann filtriert man unter Ausschluss feuchter Luft und wäscht mit  $CCl_4$  aus. Getrocknet wurde im Vakuumexsiccator. Das hygroskopische Reaktionsprodukt liefs sich in gut verschlossenen Gefäßen unzersetzt aufbewahren. Mit Wasser, Kalilauge, Salpetersäure reagiert die neue Verbindung äußerst lebhaft, häufig unter Feuererscheinung und brauner Rauchentwicklung. Von Salzsäure und auch von Alkohol wird sie augenblicklich, aber in ruhiger Reaktion und ohne merkliche Erwärmung zersetzt und färbt sich dabei gelb. Die Titanverbindung ist im Gegensatz zu  $N_4S_4$  selbst nicht explosiv; angezündet brennt sie mit blauer Flamme und hinterläßt einen weissen Rückstand. Beim Erwärmen färbt sie sich oberhalb  $100^\circ$  dunkler und zersetzt sich später, ohne zuvor zu schmelzen. Qualitativ bestand der Körper aus Ti, Cl, N, S. Die S-Bestimmung liefs sich durch Oxydation zu Schwefelsäure mit Hilfe von starker Salpetersäure bewirken. Titan wurde aus einer ebensolchen Lösung auf dem Wege der Ammoniakfällung bestimmt. Da der Stickstoff beim Erwärmen mit Alkalien quantitativ als Ammoniak abgespalten wurde, so wurde die Substanz mit Kaliumhydroxyd destilliert und der Stickstoff aus dem entwickelten Ammoniak bestimmt. Zur Chlorbestimmung wurde mit Soda-Salpetermischung geschmolzen und aus der ausgelaugten angesäuerten und filtrierten Lösung  $AgCl$  gefällt. Da nun Reinigung des in allen Lösungsmitteln kaum löslichen Körpers durch Umkrystallisieren nicht möglich war, so war die Darstellung eines reinen Produktes nur dadurch erreichbar, dafs unter Benutzung absolut reiner, wasserfreier Stoffe  $N_4S_4$  im kleinen Überschufs blieb. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.



### Analyse.

Berechnet für $N_4S_4 \cdot TiCl_4$ :	34.2 % S	14.9 % N	37.9 % Cl	12.9 % Ti
Gefunden I:	33.0 „ S	13.9 „ N	37.6 „ Cl	13.1 „ Ti
„ II:	33.8 „ S	14.6 „ N	38.0 „ Cl	13.2 „ Ti

Die Verbindung stellt demnach ein Additionsprodukt von  $N_4S_4$  mit  $TiCl_4$  vor, das wieder leicht in seine Komponenten zerfällt; denn der gelbe Körper, welcher sich beim Eintragen in Alkohol oder Salzsäure bildet, ist Schwefelstickstoff, wie aus Schmelzpunktsbestimmung und Analyse hervorging.

### $N_4S_4 \cdot SbCl_5$ .

Bei Zusatz von  $SbCl_5$  entsteht in Lösungen von Schwefelstickstoff sofort ein voluminöser, amorpher Niederschlag von scharlachroter Farbe. Zur Reindarstellung des in organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Produktes wurden 2 g  $N_4S_4$  in mäßig warmem  $CCl_4$  gelöst und mit einer stark verdünnten Lösung von 5 g  $SbCl_5$  in viel  $CCl_4$  unter Umrühren versetzt. Nach dem Absitzen wurde die fast entfärbte Flüssigkeit abdekantiert und das abfiltrierte Reaktionsprodukt mit  $CCl_4$  gewaschen. Der luftbeständige Körper wird von Wasser, Salzsäure, Schwefelwasserstoff in der Kälte kaum angegriffen. Beim Erwärmen mit Alkohol tritt langsame Zersetzung unter Bildung von Äthylsulfid ein. Selbst gegen konzentrierte Salpetersäure zeigt sich der Körper merkwürdig beständig. Beim Erhitzen mit Kalilauge tritt schnelle Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak ein, und mit Ammoniak selbst reagiert der Körper zischend unter Bildung von Antimonsäure,  $NH_4Cl$  und Ammoniumpolythionaten.

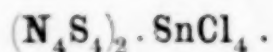
$N_4S_4 \cdot SbCl_5$  ist brennbar, jedoch nicht explosiv. Ein charakteristischer Schmelzpunkt ist nicht vorhanden. Oberhalb  $140^\circ$  tritt langsame Zersetzung ein.

Die Analyse ergab:

I:	11.2 % N	25.3 % Sb	26.6 % S	36.3 % Cl
II:	11.3 „ N	25.4 „ Sb		36.8 „ Cl
berechnet für $N_4S_4 \cdot SbCl_5$ :	11.7 „ N	25.0 „ Sb	26.5 „ S	36.8 „ Cl

Der Körper stellt demnach eine Verbindung von  $N_4S_4$  mit  $SbCl_5$  vor, die jedoch im Gegensatz zur beschriebenen Titanverbindung nicht nur additionell, sondern unter Eingriff in den  $N_4S_4$ -Kern vor sich gegangen sein muß. Eine Spaltung in die Kom-

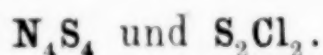
ponenten liefs sich bei der auferordentlich beständigen Verbindung nicht ausführen.



Auch mit  $\text{SnCl}_4$  bildet  $\text{N}_4\text{S}_4$  gleichviel, in welchen Mengen die Komponenten in Reaktion gebracht werden, nur eine Verbindung. Dieselbe ist ebenfalls amorph und kaum löslich in irgend einem Lösungsmittel. Zur Reindarstellung mußte daher, wie früher, verfahren werden, indem abgesehen von der Anwendung reiner Präparate, die Bildung von Oxychloriden vermieden wurde. Aus 2 g  $\text{N}_4\text{S}_4$ , in ca. 300 ccm  $\text{CCl}_4$  gelöst, wurden nach Zusatz von 4 g  $\text{SnCl}_4$  ca. 5 g der neuen Verbindung gewonnen. Der abfiltrierte, rein gewaschene und im Vakuum getrocknete Körper war von bordeauxroter Farbe, in seinem Verhalten dem oben beschriebenen Antimonkörper vielfach ähnlich. Von Ammoniak wird der Körper jedoch erst in der Wärme zersetzt. Gegen Stofs und Reibung ist die Verbindung unempfindlich, angezündet brennt sie lebhaft. Beim Erhitzen auf  $160^\circ$  tritt Zersetzung in einen weissen Rückstand und ein gelbes Destillat ein, das bei  $200^\circ$  lebhaft Gas entwickelt. Bei längerem Liegen zersetzt sich der Körper auch an trockener Luft unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ .

Die Analyse ergab:

I:	17.3 % N	40.3 % S	18.6 % Sn	22.6 % Cl
II:	17.6 „ N	40.8 „ S	18.3 „ Sn	23.0 „ Cl
Ber. für $(\text{N}_4\text{S}_4)_2 \cdot \text{SnCl}_4$ :	17.8 „ N	40.7 „ S	18.9 „ Sn	22.6 „ Cl.



Durch Erhitzen von fein verteiltem Schwefelstickstoff mit einem Gemisch von Schwefelchlorür und Chloroform hatte DEMARÇAY die Verbindung  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  Thiotrithiazylchlorid erhalten, jedoch nie in reiner Form. MUTHMANN und SEITHER schlagen daher vor zur Darstellung fein verteilten Schwefelstickstoff mit Acethylchlorid am Rückflusskühler zu erhitzen. Ich konnte nach diesem Verfahren, das noch dazu bei nicht vorsichtigem Erhitzen explosionsartigen Zersetzungen ausgesetzt ist, kein reines  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  gewinnen. Bei der geringen Löslichkeit von  $\text{N}_4\text{S}_4$  und erst recht von  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  in Acethylchlorid ist die Gefahr zu groß, daß unzersetzter  $\text{N}_4\text{S}_4$  von oberflächlich gebildetem  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  überzogen und so vor Reaktion geschützt wird. Es schien mir vorteilhaft zu sein, DEMARÇAY folgend, zur Darstellung Schwefelstickstofflösungen zu benutzen. Während mit

Benzol- oder Chloroformlösungen aber kein reines Produkt zu erzielen war, wurde die Absicht mit  $\text{CCl}_4$ -Lösungen unschwer erreicht. Das erhaltene Produkt war wasserlöslich und bestand aus 62.0% S, 20.2% N, 17.5% Cl entsprechend den theoretischen Werten 62.3% S, 20.5% N, 17.2% Cl.

Es genügt zur Darstellung eine Lösung von Schwefelstickstoff in  $\text{CCl}_4$  mit der theoretischen Menge  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  am Rückflusskühler 2 Stunden zu erhitzen und mit  $\text{CCl}_4$  das Produkt gut auszuwaschen.

In benzolischen Lösungen entstehen unter sonst gleichen Verhältnissen braune amorphe Flocken, die nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{N}_4\text{S}_5\text{Cl}_2$  wohl =  $\text{N}_4\text{S}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}_2$  hatten mit 55.6% S, 25.0% Cl, 19.1% N. Nur bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  entsteht auch in Benzollösungen etwas  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ , doch nie in reiner Form.

Bei der Verwendung von Schwefelstickstoff-Chloroformlösungen war früher ein amorpher Körper als Verunreinigung beobachtet worden. Durch Variierung der Versuche konnte ich feststellen, dass die Beimengung verhältnismässig um so geringer wird, je grösser der Überschuss von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ist, während mit der theoretisch notwendigen kleinen Menge  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  fast gar kein  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  erhalten wird. Vielmehr setzte die rote Lösung einen weissen Niederschlag ab, der zu drei Vierteln aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und nebenbei aus S und Polythionaten bestand.

Die Angaben über  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  wurden bestätigt gefunden. Zu erwähnen ist noch, dass  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  durch  $\text{NH}_3$  in ähnlicher Weise unter Rückbildung von  $\text{N}_4\text{S}_4$  zersetzt wird, wie dies von ANDREOCCI bei  $\text{N}_4\text{S}_4\text{Cl}_4$  beobachtet wurde. Nebenbei entsteht ein Gemenge von Ammoniumsalzen. Piperidin reagiert mit  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  sehr lebhaft. Das nicht einheitliche Reaktionsprodukt, welches nur wenig Thiodipiperidin enthielt, ist schwierig zu verarbeiten. Beim Erhitzen mit Alkohol wird  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$  in kurzer Zeit vollständig zersetzt. Aus der roten Lösung scheidet sich die Hälfte des vorhandenen Schwefels in gelblichen Nadeln ab, Ammoniumsalze entstehen nur in sehr geringer Menge, und in der Lösung lässt sich Äthylsulfid durch Geruch und Mercurichloridfällung nachweisen.

#### $\text{N}_4\text{S}_4$ und $\text{S}_2\text{Br}_2$ .

Nach MUTHMANN und CLEVER entsteht  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Br}$ , wenn man 2 g  $\text{N}_4\text{S}_4$  und 10 g  $\text{S}_2\text{Br}_2$  mit  $\text{CS}_2$  12 Stunden stehen lässt. Ich habe wiederholt auf diesem Wege nur Produkte mit 41.5—42.1% Br



und 41.5—42.9% S erhalten, was einer Zusammensetzung  $N_4S_5Br$  entspricht. Das Gleiche ergab sich beim Arbeiten mit Benzollösungen, während aus  $CCl_4$ -Lösungen eine Verbindung mit 30.5% Br 50.5% S erhalten wurde, die in ihren Eigenschaften der MUTHMANNschen Verbindung (mit 51.2% S, 32.0% Br und 16.8% N nach der Theorie) für  $N_3S_4Br$  ähnelt.

#### $N_4S_4$ und $Se_2Cl_2$ .

Selenchlorür bewirkt bei Zusatz zu Schwefelstickstofflösungen zunächst analog dem Verhalten von  $S_2Cl_2$  keine Fällung. Bei längerem Erhitzen schieden sich jedoch dunkle Krusten eines festen Körpers ab, der, je nachdem  $CS_2$  oder  $CCl_4$  Lösungsmittel war, schon äußerlich Verschiedenheit zeigte. Das Mengenverhältnis von  $N_4S_4$  zu  $Se_2Cl_2$  war dabei für die Reaktion ohne Einfluss.

Durch Einwirkung von 8 g mit  $CCl_4$  verdünntem Selenchlorür auf eine Kohlenstofftetrachloridlösung von 4 g  $N_4S_4$  entstanden bei 24stündigem Erhitzen am Rückflusskühler 6 g einer olivfarbenen, amorphen Verbindung mit grünen, metallisch-glänzenden Bruchstellen. Der Körper zeigte sich gegen Luft, Wasser, Salzsäure, Chlor und Schwefelwasserstoff ziemlich beständig und wurde von Salpetersäure und Kaliumhydroxydlösung stürmisch zersetzt, auch mit Ammoniak tritt lebhafte Reaktion ein. In Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich, zerfällt er beim Erhitzen mit Anilin oder Benzaldehyd. Die Verbindung ist weder brennbar noch explosiv. Sie schmilzt nach voraufgegangenem Sintern bei 167. Beim Kochen mit Alkalihydroxyden wird der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten. Die Produkte verschiedener Herstellung waren nicht völlig gleich, vielmehr anscheinend durch Selen infolge Feuchtigkeitzutrittes etwas verunreinigt. Eine Reinigung war indes auf keine Weise möglich. Die Analysen ergaben daher schwankende Resultate:

I.	27.0%	S	16.3%	Cl	12.9%	N	45.0%	Se
II.	29.0	S	16.6	Cl	13.0	N	41.6	Se
III.	29.7	S	—		13.2	N	38.7	Se

Trotz der schwankenden Analysen berechnet sich aus diesen Zahlen für S : N : Se : Cl das Verhältnis von annähernd 2 : 2 : 1 : 1, was zur Formel  $N_4S_4 \cdot Se_2Cl_2$  führt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung verlangt nach Berechnung:

31.0%	S	17.2%	Cl	13.5%	N	38.3%	Se.
-------	---	-------	----	-------	---	-------	-----

Ersetzt man  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel durch  $\text{CS}_2$ , so entsteht ein lockeres schwarzbraunes Pulver, das gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich und auch im übrigen sehr reaktionsfähig ist. Mit  $\text{KOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  erfolgen stürmische Reaktionen, Wasser führt Zersetzung in eine selenfreie Lösung und Selenschwefel herbei. Die Lösung zeigt ähnliche Reaktionen wie  $\text{N}_3\text{S}_4\text{Cl}$ . Schon beim Erhitzen auf  $100^\circ$  findet unter Sintern und Rotfärbung Zersetzung statt.

#### $\text{N}_4\text{S}_4$ und $\text{H}_2\text{S}$ .

Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine benzolische Schwefelstickstofflösung färbt sich die Lösung zunächst unter starker Absorption von  $\text{H}_2\text{S}$  blutrot. Bald darauf tritt unter Ausscheidung schwefelgelber Krystallnadeln vollständige Entfärbung ein. Der Niederschlag besteht aus Ammoniumpolysulfiden, worüber RÖTGER'S Näheres berichtet. An der Luft entwickeln die Krystalle starken Geruch nach  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Sie zersetzen sich schnell unter Hinterlassung weißer Ammoniumsalze.

#### Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf $\text{N}_4\text{S}_4$ .

Bei Einwirkung von ätherischem Ammoniak auf  $\text{N}_4\text{S}_4$  war früher eine weiße sublimierbare Verbindung erhalten worden, von welcher nähere Angaben fehlen. Beim Erhitzen von  $\text{N}_4\text{S}_4$  mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  im Druckrohr erhielt ich unter Entfärbung der Flüssigkeit weiße, wasserlösliche Krystalle, welche sich nach Analyse und Verhalten als Ammoniumthiosulfat erwiesen.

Gefunden:	42.8 % S	19.0 % N.
Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ :	43.2 % S	18.9 % N.

#### $\text{N}_4\text{S}_4$ und $\text{SnCl}_2$ .

Versuche,  $\text{N}_4\text{S}_4$  mit  $\text{SnCl}_2$  zu kombinieren, verliefen, wie erwähnt, resultatlos. Eine alkoholische Lösung von Zinnchlorür bewirkt jedoch in einer warmen benzolischen Lösung von  $\text{N}_4\text{S}_4$  Reduktion. Bei Zusatz der Zinnchlorürlösung wird eine ca.  $60^\circ$  warme Schwefelstickstofflösung momentan entfärbt; darauf nach etwa einer halben Minute tritt plötzlich stürmisches Aufwallen ein und es fallen glänzende, gelbliche Blättchen aus, welche sich schnell zu Boden setzen. Man dekantiert die Flüssigkeit schnell ab, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht die Benzollösung mit Alkohol fort. Alsdann wird



das Reaktionsprodukt zur Entfernung noch beigemengter Zinnverbindungen mit kalter, stark verdünnter Salzsäure kurze Zeit behandelt, filtriert, mit Wasser und später mit Alkohol gewaschen und bei 80° getrocknet. Bei längerer Berührung mit Wasser oder Salzsäure wird der Körper unter Rotfärbung und SO<sub>2</sub>-Entwicklung angegriffen. Die Ausbeute war schwankend und betrug im günstigsten Fall 50 % des angewandten Schwefelstickstoffs. Während der wasser- bzw. salzsäurelösliche Teil des Reaktionsproduktes nach Analyse und Verhalten sich als Zinnammoniumchlorid erwies, war die neue Verbindung frei von Zinn und Chlor. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, in Toluol wenig löslich. Aus Amylalkohol liefs sie sich mit Verlust umkrystallisieren. Am besten krystallisiert man aus Piperidin um, wo im Gegensatz zu N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> mit dieser Verbindung erst bei starker Erwärmung Reaktion erfolgt. 4 g Piperidin vermögen bei gewöhnlicher Temperatur 1 g des neuen Körpers ohne Erwärmung zu lösen. Man fällt den Körper aus der schwach violettgefärbten Lösung nach dem Filtrieren durch Zusatz von Alkohol und erhält so kleine glänzend weisse Krystalle, welche bei Betrachtung mit dem Nicol orientiert auslöschen und daher hexagonal oder tetragonal sind. Der Körper ist weder brennbar noch explosiv. Bei 152° schmilzt er unter Bräunung und Gasentwicklung. Schon beim Erhitzen auf 80—100° tritt eine schwache Rotfärbung der vorher schneeweissen Krystalle ein, ohne dafs indes eine Änderung von Smp. oder Zusammensetzung zu konstatieren ist. Ammoniak oder Kalilauge greift den Körper in der Kälte nicht an, in der Wärme wird N als NH<sub>3</sub> abgespalten. Konzentrierte Salzsäure zersetzt ihn unter Entwicklung von SO<sub>2</sub>. Mit HNO<sub>3</sub> vom spez. Gew. = 1.4 übergossen, bleibt er kurze Zeit unverändert, um dann plötzlich unter Feuererscheinung stürmisch zu reagieren. Beim Einleiten von Chlorgas in eine Aufschlammung des Körpers in CCl<sub>4</sub> findet Lösung statt, dabei tritt Geruch nach Chlorschwefel auf. Brom verhält sich ähnlich, während Jodlösung ohne Einwirkung ist.

Die Analyse des Körpers ergab:

67.5 % S      29.3 % N      2.6 % H      1.3 % C.

Berechnet für NSH: 68.1 % S      29.8 % N      2.1 % H.

Hieraus geht hervor, dafs der Kohlenstoffgehalt nur von einer Beimengung (wahrscheinlich eingeschlossenes Piperidin) herrühren



kann; zieht man eine entsprechende Menge Wasserstoff ab, so ergibt sich das Atomverhältnis  $N:S:H = 1:1:1$  und als empirische Formel NSH. Wie die Bildung von Stanniammoniumchlorid bei der Darstellung vermuten läßt, dürfte bei der Darstellung der  $N_4S_4$ -Komplex unter Ammoniakbildung gespalten sein. Nähere Untersuchungen sind im Gange, um die Molekulargröße zu ermitteln und die Konstitution festzustellen. So findet unter anderem mit Benzaldehyd bei  $150^\circ$  Kondensation unter Abspaltung von Wasser statt.

*Berlin, Chemisches Laboratorium der kgl. Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1908.

# Über das elektrochemische Verhalten des Silbers und seiner Oxyde. I.

Von

R. LUTHER und F. POKORNÝ.

Mit 3 Figuren im Text.

## 1. Einleitung.

Gelegentlich einer begonnenen Untersuchung über das photochemische Verhalten des Silberoxyds und Silbersuperoxyds, sowie deren Verwendung in Photoketten ergab sich für uns die Notwendigkeit, die Natur der verschiedenen Silberoxyde etwas näher kennen zu lernen, was ja auch vom technischen Standpunkt von Interesse ist, da neuerdings wiederholt die Verwendung von Silberoxyden in der positiven Elektrode alkalischer Akkumulatoren vorgeschlagen ist.

Eine Durchsicht der Literatur<sup>1</sup> in dieser Richtung ergab keine sehr reichhaltige Ausbeute. Insbesondere über das elektromotorische Verhalten der Silberoxyde, sowie über die Eigenschaften des eigentlichen Superoxyds  $\text{AgO}$  konnten wir so gut wie nichts finden. Ferner interessierte uns speziell die Frage, ob bei der elektrolytischen Oxydation des metallischen Silbers, resp. bei der Reduktion des Silberoxyds Andeutungen für das Auftreten von Suboxyd vorhanden sind.

In der Literatur fanden sich folgende für uns wesentliche Angaben:

Bei der elektrolytischen Oxydation von gelöstem Silbernitrat resp. -sulfat entsteht an Platinanoden nur ein Superoxyd.<sup>2</sup> Dessen empirische Zusammensetzung ist angenähert:  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ , resp.  $\text{Ag}_{14}\text{S}_2\text{O}_{24}$ .<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Eine recht vollständige Literaturzusammenstellung findet sich bei M. BOSE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 237.

<sup>2</sup> M. BOSE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 237.

<sup>3</sup> E. MULDER u. J. HERINGA, *Rec. Pays-Bas* **15** (1896), 1. 235. — E. MULDER, *Rec. Pays-Bas* **16** (1897), 57; **17** (1898), 57; **18** (1899), 91; **19** (1900), 115.

Diese Superoxyde sind Verbindungen von normalem Silber-superoxyd  $\text{AgO}$  mit Silbersalzen einer Oxyschwefel- resp. Oxy-salpetersäure (MULDER l. c.). Es sind Verbindungen eines höheren Silberoxyds mit gewöhnlichem Silbersulfat resp. Silbernitrat.<sup>1</sup> Es sind Silbersalze einer Silberperoxyd-Salpetersäure.<sup>2</sup> Die analytisch gefundenen Silbersalze sind nur adsorbiert.<sup>3</sup>

Bei der anodischen Oxydation von metallischem Silber in Schwefelsäure entsteht ein Superoxyd.<sup>4</sup> Bei der anodischen Oxydation von Silber in Alkalilösung erfolgt bei 1.18 Volt (gegen  $\text{H}_2$  in derselben Lösung) Oxydbildung, dann tritt bei 1.63 Volt Sauerstoffentwicklung ein.<sup>5</sup>

Die E.M.K. von  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  ist bisher direkt nicht gemessen worden. LEWIS findet auf indirektem Wege + 1.168 Volt.<sup>6</sup> Die E. M. K. von Silbersuperoxyd(?) gegen Silberoxyd (?) wird zu 0.15 Volt angegeben.<sup>7</sup> Das „normale“ Superoxyd  $\text{AgO}$  direkt darzustellen ist bisher nicht gelungen.<sup>8</sup>

## 2. Plan und Methode der Untersuchung.

Es handelte sich für uns einerseits darum, die verschiedenen in der Literatur beschriebenen Superoxyde zu identifizieren, andererseits darum, ihre Zusammensetzung resp. ihre Oxydationsstufe, sowie ihr elektrochemisches Verhalten wenigstens angenähert festzustellen. Eine direkte Analyse war mit Sicherheit nicht gut ausführbar, da es aus verschiedenen Gründen schwer fällt, eine genügende Menge Material von sicher gleichförmiger Zusammensetzung zu erhalten.

Wir verwandten aus verschiedenen Gründen eine neuerdings zu ähnlichen Zwecken wiederholt benutzte indirekte Analysenmethode,<sup>9</sup> die auf der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes beruht, und die auf unseren Fall angewandt in folgendem besteht. Eine

<sup>1</sup> S. TANATAR, *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 331; vergl. auch O. ŠTULC, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 305.

<sup>2</sup> M. BERTHELOT, *Compt. rend.* **90** (1880), 653.

<sup>3</sup> M. BOSE, l. c.

<sup>4</sup> F. WÖHLER, *Lieb. Ann.* **146** (1868), 375.

<sup>5</sup> A. COEHN und Y. OSAKA, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 86.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 465; vergl. auch R. ABEGG u. A. J. COX, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 1.

<sup>7</sup> A. L. MARSH, Ref. im *Jahrb. f. Elektrochem.* **9** (1902), 430.

<sup>8</sup> DAMMER, II 2, S. 771.

<sup>9</sup> Vergl. z. B. J. ZEDNER, *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 809; **12** (1906), 463. — O. FAUST, ebend. **13** (1907), 414. — F. FÖRSTER, ebend. **13** (1907), 414.



bekannte Menge Silber wird anodisch in Alkalilauge mit konstanter Stromstärke oxydiert, und gleichzeitig die Anodenspannung in Abhängigkeit von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge bestimmt. Solange ein und derselbe Anodenvorgang stattfindet, bleibt die Anodenspannung nahezu unverändert. Sobald aber alles Silber verbraucht ist, und ein neuer Elektrodenvorgang einsetzt, steigt die Anodenspannung fast plötzlich auf den Wert, der diesem zweiten Elektrodenvorgang zukommt usw. Aus der Elektrizitätsmenge, die bis zum Eintreten eines derartigen plötzlichen Potentialanstieges durchgeschickt werden muß, kann man natürlich leicht die Oxydationsstufe des entstandenen Oxyds finden, vorausgesetzt, daß sich kein freier Sauerstoff bildet. Dasselbe Verfahren kann natürlich auch bei der Reduktion von Oxyden und Superoxyden des Silbers anwenden.<sup>1</sup>

Ein ähnliches Verfahren wandten wir zur Bestimmung unserer Silbermenge an. Um eine möglichst dünne Silberschicht zu haben, benutzten wir platiniierte und durch Glühen mit Platingrau überzogene Platinelektroden, die im Cyankalibade galvanisch versilbert waren. Aus der Gewichts Differenz hätte man die Menge des nur wenige Milligramm betragenden Silbers nur ungenau bestimmen können, ebensowenig aus der Elektrizitätsmenge beim Versilbern, da die Anwesenheit von Luftsauerstoff — wodurch bekanntlich ein Defizit an Silber entsteht — nur schwer auszuschließen ist.<sup>1</sup> Wir chlorierten daher unseren Silberniederschlag nach gutem Auswaschen anodisch in verdünnter Salzsäure und maßten die Elektrizitätsmenge, die bis zum Eintritt eines plötzlichen Potentialanstiegs (von Ag-AgCl auf Pt-Cl<sub>2</sub>) verbraucht wird.<sup>2</sup> Zur Kontrolle wurde das entstandene Chlorsilber in derselben Weise reduziert: Die hierzu erforderliche Elektrizitätsmenge war praktisch gleich der zum vollständigen Chlorieren erforderlichen.

Die durchgegangene Elektrizitätsmenge wurde in unseren Versuchen nicht mittels eines Voltameters, sondern aus Stromstärke mal Zeit bestimmt. Da die Stromstärke in unseren Versuchen

<sup>1</sup> Vergl. P. FARUP, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 569.

<sup>2</sup> Das anodisch entstehende Silberchlorid ist schieferfarben. Der Potentialanstieg tritt selbst bei dünnen Silberschichten und geringen Stromdichten nach gelegentlichen älteren Versuchen des einen von uns, dann ein, wenn etwa 97—98 % des Silbers in AgCl verwandelt sind. Es bildet sich das bekannte beständige „Photochlorid“. Dieser kleine Fehler von ein paar Prozent spielt bei unseren angenäherten Messungen keine Rolle.

praktisch konstant war, so wurde neben der Elektrodenspannung nur noch die Zeit gemessen. Da die Chlorierungen und Dechlorierungen mit demselben Galvanometer ausgeführt wurden, wie die eigentlichen Oxydations- und Reduktionsversuche, so brauchte der Strommesser nur in sich geeicht zu sein. Um eine Vorstellung von den verwendeten Silbermengen zu haben, bestimmten wir indes auch den Skalenwert in Milliampères.

Die Versuchsanordnung ist nach obigem von selbst gegeben. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 10 Volt Spannung. Der Strom in den Arbeitszellen wurde mittels eines Rheostaten von etwa 10 000 Ohm in den meisten Versuchen auf 1.00 Milliampère (= 92.6 Teilstriche des verwendeten Drehspulengalvanometers) gehalten. Es wurden meistens zwei Zellen hintereinandergeschaltet, also meistens zwei Versuche gleichzeitig ausgeführt. Die Arbeitselektroden bestanden aus versilberten, vorher mit Platingrau bedeckter Platinelektroden. Der Querschnitt der Normalprojektion (beiderseitig gerechnet) betrug etwa 4 qcm. Mittels einer Normalelektrode konnte die jeweilige Elektrodenspannung bestimmt werden. Als Normalelektrode diente bei den Chlorierungen und Dechlorierungen, die in verdünnter Salzsäure geschahen, eine Hg—HgCl-Elektrode. Für die eigentlichen Oxydationen und Reduktionen in norm.-Natronlauge diente als Vergleichselektrode eine Hg—HgO-Elektrode, ebenfalls in norm.-Natronlauge. Zur Messung der Spannung diente der übliche Kompensationsapparat mit Pt—Ir-Gefälldraht, Capillarelektroskop als Nullinstrument und Weston-element als Spannungsnormale.

Die Hg—HgO norm.-NaOH-Elektrode erwies sich nach einiger Zeit als sehr konstant. Sie wurde mit der Wasserstoffelektrode ebenfalls in norm.-NaOH verglichen. Bei 25.0° ergab die Kette Hg, HgO norm.-NaOH, H<sub>2</sub> 0.927 Volt. Sämtliche weiter angegebenen Werte sind mittels dieses Wertes auf die Wasserstoffelektrode in norm.-NaOH bezogen. Ein + Zeichen bedeutet, daß die betreffende Elektrode positiv gegen die Wasserstoffelektrode ist. Das Vorzeichen der E.M.K. ist auch in anderer Weise kenntlich gemacht.

### 3. Anodische Oxydation von Silber in norm.-NaOH.

Nachdem die Elektroden in der beschriebenen Weise versilbert, chloriert und wieder reduziert waren, wurden sie gründlich ausgewaschen; zum Schluß standen sie längere Zeit in wiederholt gewechselter norm.-Natronlauge. Die Natronlauge bei diesen und den

folgenden Operationen war aus metallischem Natrium hergestellt, um sie möglichst frei von  $\text{CO}_2$  und oxydablen organischen Substanzen zu erhalten.

Die Elektroden wurden hierauf in die Elektrolysezellen gebracht und mit derselben Stromstärke, die beim Chlorieren verwandt

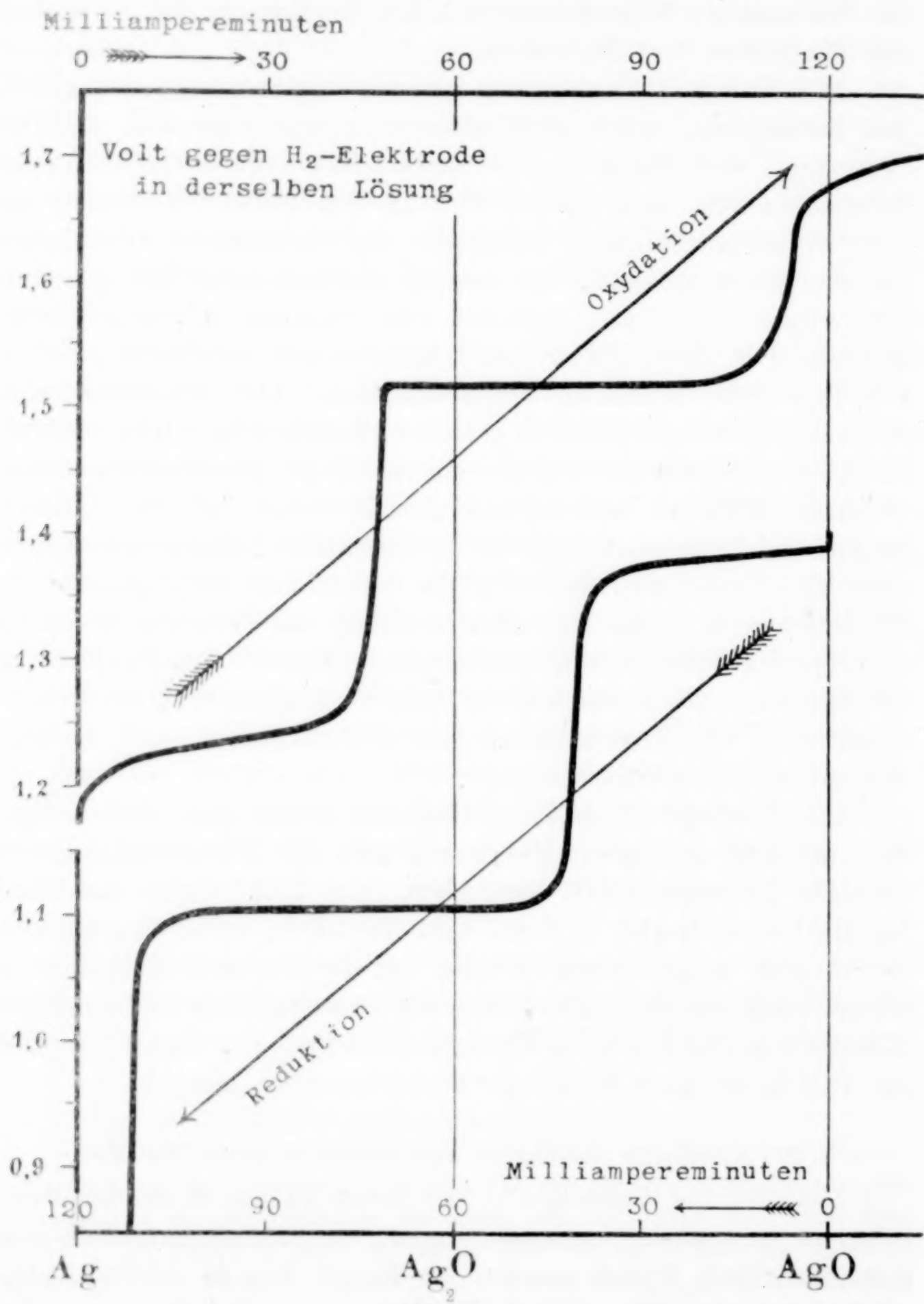


Fig. 1.



worden war, d. h. sehr nahe gleich 1.00 Milliampère, anodisch oxydiert. Als Gegenelektroden dienten kleine Platinbleche. Durch eine eingeschobene Glasplatte wurden die an dieser Elektrode entwickelten Gase verhindert zur Arbeitselektrode zu gelangen.

Von den sehr zahlreichen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen sollen hier und im folgenden nur je ein typischer angeführt werden. Das ausführliche Versuchsmaterial soll später veröffentlicht werden.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse einer Oxydation von Silber in norm.-NaOH, sowie der Reduktion der entstandenen Oxyde dargestellt. Die Abszissenachse ist so reduziert, daß die anfängliche Silbermenge 60 Milliampèreminuten entspricht. Wie die Kurven zeigen, verlaufen beide Vorgänge in zwei Stufen. Sauerstoff entwickelt sich sichtbar erst, wenn die Anodenspannung über etwa 1.7 Volt gestiegen ist. Man darf daher aus dem Verlauf der Kurven auf die Zusammensetzung der entstehenden resp. verschwindenden Oxyde schließen.

Aus der Lage der vertikalen Kurventeile läßt sich nun mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß metallisches Silber anodisch primär zu Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$ , und daß dieses dann weiter zu Silber-superoxyd  $\text{AgO}$  oxydiert wird. Bei der Reduktion verlaufen dieselben Vorgänge in umgekehrter Richtung.

Derartige Schlüsse werden aber durch die starke „Hysteresis“, die sich in dem Nichtzusammenfallen der Oxydations- und Reduktionskurve äußert, unsicher gemacht. Um einer erforderlichen Extrapolation die experimentelle Grundlage zu geben, stellten wir daher Versuche mit geringerer Stromdichte an.

Die Verringerung der Stromdichte wurde einerseits durch „Formieren“ der Silberelektroden, andererseits durch Anwendung einer geringeren Stromstärke erzielt. Das Formieren geschah dadurch, daß die Oxydation zu  $\text{AgO}$  und die Reduktion zu  $\text{Ag}_{\text{met}}$  in der oben beschriebenen Weise an derselben Elektrode mehrfach wiederholt wurde. Hierdurch mußte die Oberfläche des Silbers aufgelockert werden, und die Stromdichte sinken. Die Zeitspannungskurven, die jedesmal aufgenommen wurden, ergaben in der Tat bei jedem neuen Zyklus eine gegenseitige Annäherung des Oxydations- und Reduktionszweiges.

Fig. 2 zeigt eine Oxydations- und Reduktionskurve mit halber Stromstärke und Elektroden, die viermal oxydiert und wieder reduziert waren. (Die Kurven sind wieder auf  $\text{Ag} = 60$  Milliampère-

minuten umgerechnet; der Silbergehalt wurde durch Chlorieren und Dechlorieren sowohl vor wie nach dem Versuche bestimmt.)

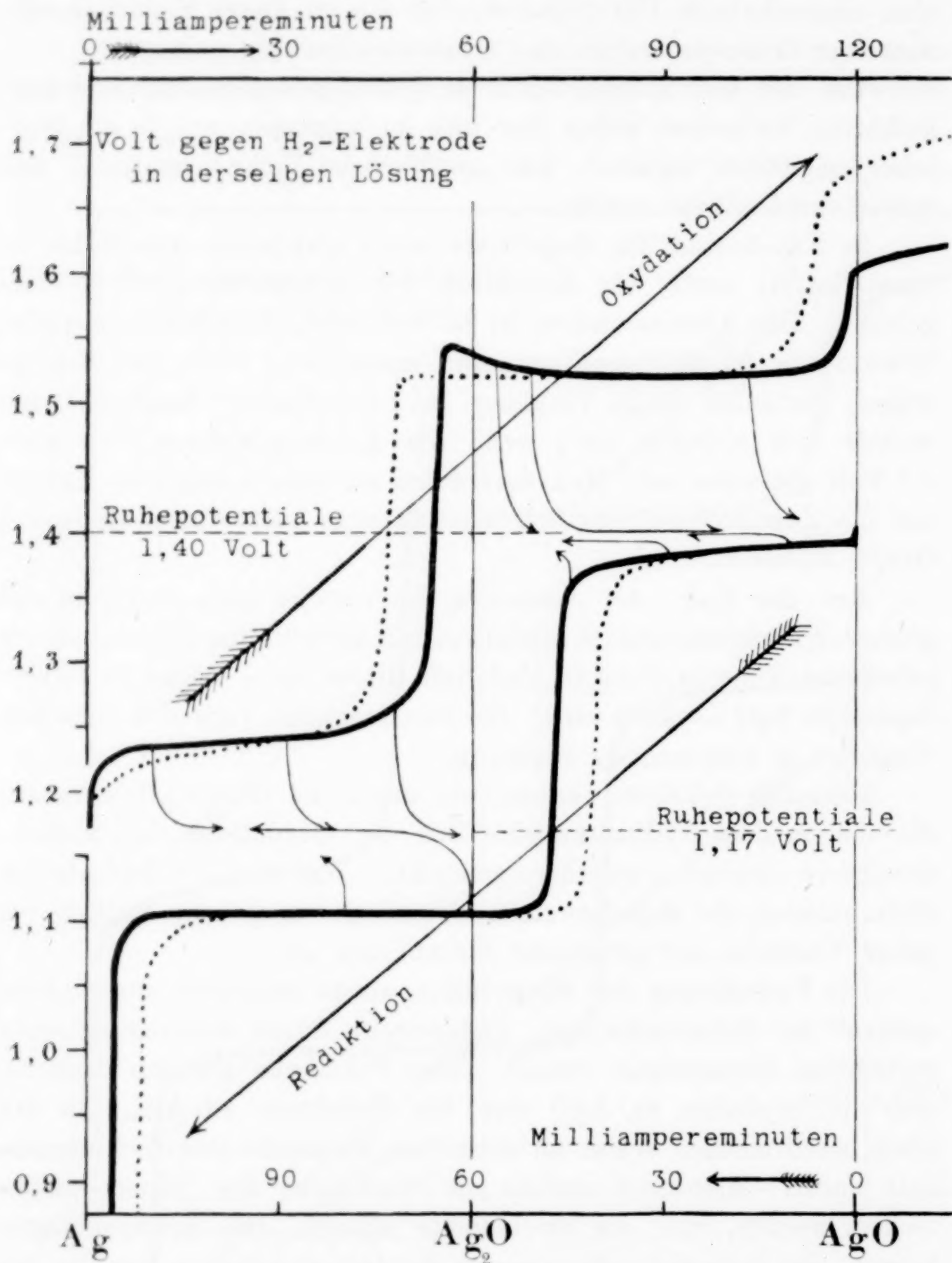


Fig. 2.

Vergleicht man diese beiden Kurven mit denen auf Fig. 1, so sieht man sofort die bessere gegenseitige Annäherung der beiden vertikalen Stücke. Die Kurven aus Fig. 1 sind des besseren Vergleiches wegen ebenfalls auf dieser Figur punktiert eingetragen.

Man hat mithin sicher das Recht zu extrapolieren und anzunehmen, daß bei sehr kleinen Stromdichten der Spannungsanstieg und der Spannungsabfall praktisch vollständig zusammenfallen würden, und zwar genau bei der Zeit von 60 Minuten. Dies würde einer Zusammensetzung des einen Oxyds von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und einer des anderen von  $\text{AgO}$  entsprechen. Unsere Versuche ergeben also, daß die anodische Oxydation von metallischem Silber in Alkalilauge zunächst quantitativ zu Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  führt, welches dann weiter quantitativ zu Silbersuperoxyd  $\text{AgO}$  oxydiert wird. Umgekehrt wird  $\text{AgO}$  zunächst zu  $\text{Ag}_2\text{O}$ , und dann dieses zu  $\text{Ag}_{\text{met}}$  reduziert.

#### 4. Ruhepotentiale.

Daß die zusammengehörigen horizontalen Teile der Kurven tatsächlich sowohl bei der Oxydation, wie bei der Reduktion ein und demselben Elektrodenvorgang entsprechen, daß mit anderen Worten die Elektrodenvorgänge umkehrbar sind, geht auch aus den Elektrodenspannungen im stromlosen Zustand hervor. Während der Oxydation und Reduktion wurde der Strom wiederholt abgestellt und das Abklingen der Polarisierung gemessen. In Fig. 2 sind diese Versuche gekennzeichnet durch gekrümmte Pfeile, die sich von den Kurven abzweigen.

Wie ersichtlich, nähern sie sich in den horizontalen Stücken von beiden Seiten je einem bestimmten Wert, der auch mit dem Anfangswert der Oxydations- bzw. Reduktionskurve zusammenfällt.

Aus den Versuchen ergeben sich folgende Zahlen, bei denen die Pole der entsprechenden offenen Elemente durch die Vorzeichen angedeutet sind:

+ Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , n.NaOH — n.NaOH,  $\text{H}_2$ , Pt — = 1.170 Volt  
+ Pt,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , n.NaOH — n.NaOH,  $\text{H}_2$ , Pt — = 1.40 Volt  
und hieraus;

+ Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , n.NaOH — n.NaOH,  $\text{H}_2$  Pt — = 1.285 Volt<sup>3</sup>  
+ Pt,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , n.NaOH — n.NaOH,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ag — = 0.23 Volt.

Dieser letzte Wert stimmt nur schlecht mit dem entsprechenden Wert von MARSH (l. c.) überein; es ist jedoch aus dem kurzen

<sup>1</sup> Über den Wassergehalt sagen unsere Versuche nichts aus. Die verschiedenen Oxydationsstufen sind der Einfachheit als Anhydride geschrieben.

<sup>2</sup> A. COEHN und Y. OSAKA, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 86, haben bei ihrer Untersuchung die Oxydation von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu  $\text{AgO}$  nicht bemerkt.

<sup>3</sup> Berechnet nach R. LUTHER u. D. WILSON, *Z. phys. Chem.* **34** (1900), 488.



Referat in dem Jahrbuch f. Elektrochemie nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen er erhalten wurde.

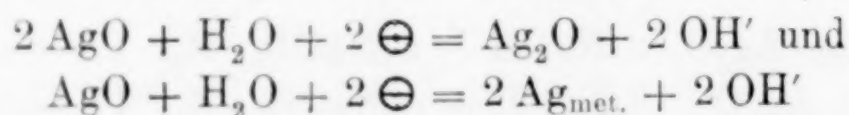
Sämtliche obigen Werte sind, wie experimentell festgestellt wurde, von der Konzentration des OH'-Ions praktisch unabhängig. Dies entspricht vollkommen den theoretischen Erwartungen, denn in den chemischen Gleichungen, die die Gesamtvorgänge der obigen Elemente ausdrücken, kommt das OH'-Ion nicht vor.

### 5. Die Silbersuperoxyde von Mulder und Wöhler.<sup>1</sup>

Von zahlreichen Forschern, am eingehendsten von E. MULDER (z. T. in Gemeinschaft mit J. HERINGA), sind die Superoxyde untersucht worden, die sich bei der Elektrolyse gelöstem Silbernitrat resp. Silbersulfat anodisch ausscheiden. Wir wollen sie im folgenden kurz als MULDERsche Superoxyde oder „Peroxysalze“ bezeichnen. Ferner erhält man nach WÖHLER ein Silbersuperoxyd durch Verwendung einer Silberanode in verdünnter Schwefelsäure.

Diese nach den von den Autoren gegebenen Vorschriften hergestellte Superoxyde wurden wiederholt mit Wasser und Natronlauge gewaschen und hierauf mit bestimmter Stromstärke in n-NaOH reduziert. In Fig. 3 ist je eine Reduktionskurve von WÖHLERSchem Peroxyd, MULDERschem „Peroxysulfat“ und „Peroxynitrat“ dargestellt. Die Kurven sind nach einem sofort anzugebenden Verfahren auf gleiche Silbermengen reduziert.

Wie ersichtlich erfolgt die Reduktion in 3 Stufen.<sup>2</sup> Da die Reduktion schliesslich zu metallischem Silber führt, so war es sehr wahrscheinlich, daß die beiden untersten Stufen ebenso wie in den alkalischen Versuchen den beiden Übergängen:



entsprechen. Dies wird nahezu sichergestellt durch den Vergleich der Ruhepotentiale in diesen Stufen. Verschiedene Versuche ergaben, daß diese Ruhepotentiale nicht sehr konstant sind, immerhin genügend konstant, um einen Vergleich zu ermöglichen.

<sup>1</sup> Die Prüfung von Silberperoxyd, das durch Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber entsteht, gelang bisher nicht zur Zufriedenheit, da das Silber nie vollständig durchoxydiert war. Vergl. BRODIE, *Phil. Trans.* 162 (1872), 435.

<sup>2</sup> Die in der Figur 3 auftretenden Zacken und Knicke sind eine Erscheinung, die auch bei alkalischen Oxydationen und Reduktionen manchmal beobachtet wird.

Wir fanden (bezogen auf  $H_2$  in derselben Lösung) im Mittel für die Übergänge:

Höchste — mittlere Stufe + 1.57 Volt (1.55—1.60),

Mittlere — niedrigste „ + 1.41 „ (1.39—1.43),

Niedrigste Stufe — Metall + 1.17 „ (1.15—1.18).

Diese Werte sind, wie experimentell gefunden wurde, wieder unabhängig von der  $OH'$ -Konzentration.

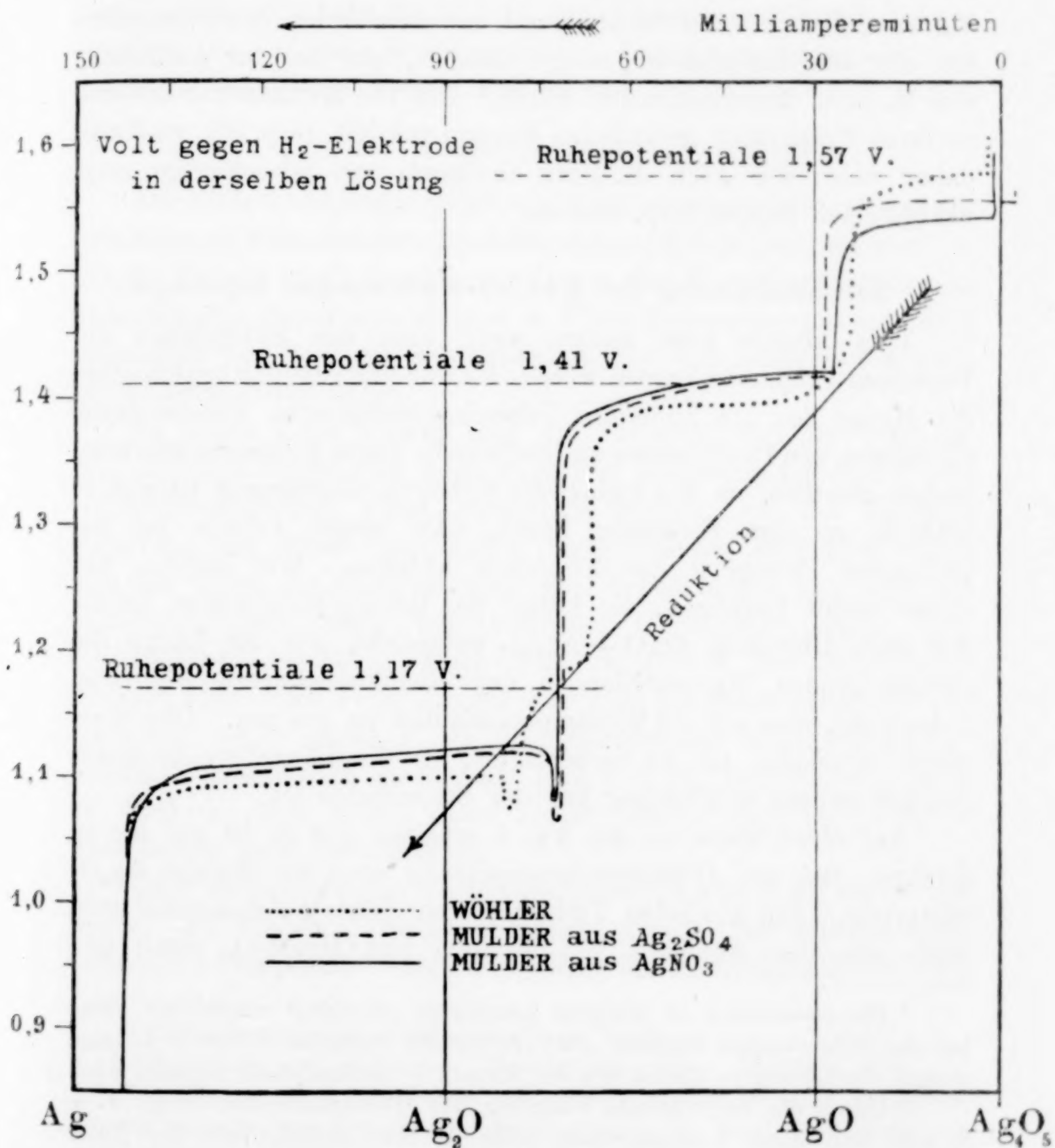


Fig. 3.

Vergleicht man die letzten beiden Mittelwerte mit den Zahlen auf Seite 297 für die Übergänge von Superoxyd in Oxyd und von Oxyd in Metall i. e. 1.40 und 1.17, so ist wohl die Übereinstimmung genügend, um diese beiden Stufen als identisch mit den entsprechenden in alkalischer Lösung anzusehen.

Die WÖHLER-MULDERschen Superoxyde sind also von dem Superoxyd  $\text{AgO}$  verschieden, sind sauerstoffreicher und werden kathodisch primär zu  $\text{AgO}$  reduziert. Das fast vollständige Zusammenfallen der drei Kurven zeigt ferner, daß es sich unabhängig von der speziellen Art der Darstellung<sup>1</sup> und dem Anion des Silbersalzes um ein und dasselbe Superoxyd handelt, was mit der Auffassung von M. BOSE übereinstimmen würde.<sup>2</sup> Die von MULDER und anderen in ihren Präparaten gefundenen Mengen von  $\text{NO}_3$  resp.  $\text{SO}_4$  stammen daher wohl, wie auch M. BOSE annimmt, von adsorbierten resp. okkludierten Salzen resp. Säuren.

#### 6. Zusammensetzung des Wöhler-Mulderschen Superoxyds.

Dies könnte man finden, wenn man den Silbergehalt der benutzten Präparate kennen würde. Es war ursprünglich beabsichtigt, die Menge des am Ende des Versuches reduzierten Silbers durch Chlorieren und Dechlorieren zu bestimmen. Diese Bestimmungen mißlingen sämtlich, da das reduzierte Silber so schwammig ist und so schlecht an der Elektrode haftet, daß große Anteile bei der geringsten Bewegung der Elektrode abfallen. Wir mußten uns daher damit begnügen, die Länge des letzten horizontalen Teiles, der dem Übergang  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{Ag}_{\text{met.}}$  entspricht, auf die Länge des entsprechenden Kurventeiles in den Reduktionskurven Fig. 2 zu reduzieren, also auf 70 Milliampèreminuten zu bringen. Dies Verfahren erscheint um so berechtigter, als die Länge gerade dieses Stückes nahezu unabhängig von der Stromdichte ist.

Auf diese Weise ist die Fig. 3 erhalten und es ist aus ihr zu ersehen, daß die Bruttozusammensetzung etwa der Formel  $\text{Ag}_4\text{O}_5$  entspricht. Ein ähnliches Verhältnis von Silber zu Sauerstoff geht auch aus den Analysen von MULDER und HERINGA, ŠULC und

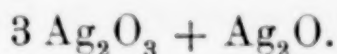
<sup>1</sup> Die Darstellung ist übrigens keineswegs prinzipiell verschieden, denn bei der WÖHLERSchen Methode geht vermutlich zunächst Silber in Lösung, worauf die Lösung — ebenso wie bei MULDER — elektrolytisch oxydiert wird.

<sup>2</sup> Durch die ungenügende Definition der  $\text{H}^+$ -Konzentration (vergl. w. u. S. 308) sind diese Versuche indes nicht so beweiskräftig, wie der Autor annimmt.



TANATAR hervor. Natürlich macht die obige Bruttoformel keinen Anspruch auf Genauigkeit.

Mit einer gewissen Annäherung läßt sich diese Bruttoformel noch weiter auflösen. Vergleicht man nämlich nicht die Kapazitäten der Vorgänge  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{Ag}$ , sondern die Vorgänge  $\text{AgO} - \text{Ag}_2\text{O}$  in den Figg. 2 und 3 und wählt zum Vergleich speziell die Oxydationskurve in Fig. 2 (weil hier die Stromdichte keinen Einfluß hat), so ergibt sich, daß das MULDER-WÖHLERSche Superoxyd nach Behandeln mit Natronlauge aus einem Gemenge eines höheren Superoxyds ( $\text{AgO}_{1.43}$  oder sehr nahe  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ )<sup>1</sup> mit überschüssigem Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  besteht. Die auf diese Weise gefundene Zusammensetzung läßt sich durch die empirische Formel ausdrücken:



Der Einfachheit wegen wollen wir im folgenden das Peroxyd, das aus dem MULDER-WÖHLERSchen durch Einwirkung von Alkalilauge entsteht, mit der Formel  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  bezeichnen. Das in den Formeln vorkommende überschüssige Silberoxyd stammt in Übereinstimmung mit den Ausführungen von M. BOSE wahrscheinlich aus den adsorbierten resp. okkludierten Silbersalzen.

In jedem Falle spricht aber die Tatsache, daß die WÖHLER-MULDERschen Superoxyde auch nach dem Behandeln mit  $\text{NaOH}$  ihre Oxydationskapazität nicht wesentlich ändern, für die Deutung TANATARS und BOSES, und gegen die Auffassung MULDERs. Nach MULDER sollen die Silberperoxyde aus Verbindungen von  $\text{AgO}$  mit Silberoxydsalzen einer hypothetischen Oxysalpeter- resp. Oxy-schwefelsäure bestehen. Nach dem Behandeln mit Natronlauge müßten aber diese Verbindungen nur noch aus einem Gemenge von  $\text{AgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  bestehen, da die Natriumsalze der „Oxysäuren“ jedenfalls leichtlöslich anzunehmen sind, und die Oxydationskapazität der höchsten Stufe müßte daher kleiner werden resp. bei längerem Auswaschen ganz verschwinden.

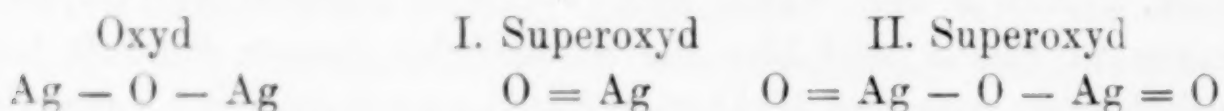
Über die Konstitution der Silbersuperoxyde wissen wir zurzeit nur wenig. Es können à priori ebensogut Oxyde des höherwertigen Silbers, wie Oxygenide<sup>2</sup> oder Peroxydate<sup>3</sup> des einwertigen Silbers sein.

<sup>1</sup> Etwas weniger gut stimmt die Formel  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ .

<sup>2</sup> R. LUTHER und N. SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 777.

<sup>3</sup> G. BREDIG, *Z. f. Elektrochem.* **12** (1906), 581. Es ist nicht unmöglich, daß die unbeständigen Silbersauerstoffverbindungen, die durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , [M. BERTHELOT, *Compt. rend.* **90** (1880), 653,] und  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , [MARSHALL, *Journ.*

Sowohl das elektrochemische Verhalten, wie verschiedene qualitative Beobachtungen über das Verhalten gegen Säuren, HCl und  $\text{H}_2\text{O}_2$  sprechen indes zugunsten der ersten Auffassung. Danach würde es sich um Oxyde des ein-, zwei- resp. dreiwertigen Silbers handeln, und die Konstitutionsformeln wären zu schreiben:



Dafs es sich im letzten Fall tatsächlich um eine chemische Verbindung handelt und nicht etwa um okkludierten Sauerstoff, oder Ozon, geht aus mehreren Wahrscheinlichkeitsgründen hervor. (Vergl. auch w. S. 304). Erstens ist die Kapazität der höchsten Oxydationsstufe viel zu groß für eine gewöhnliche Gasbeladung, zweitens sind die Ruhepotentiale zu konstant; endlich sprechen auch die Beobachtungen von M. BOSE gegen diese Annahme.

Gegen die Annahme einer Gasbeladung sprechen auch die folgenden Versuche.

#### 7. Nichtbildung von $\text{Ag}_2\text{O}_3$ aus AgO bei der elektrolytischen Oxydation alkalischer Lösung.

Die Tatsache, dafs  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  in alkalischer Lösung zunächst zu AgO reduziert wird, liefs es möglich erscheinen, auch in alkalischer durch längere anodische Oxydation von AgO zu  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  zu gelangen.

Es wurden deshalb wiederholt die Oxydationsversuche Fig. 1 noch längere Zeit fortgesetzt, nachdem schon alles Silber in AgO verwandelt war. Es entwickelte sich Sauerstoff, und die Anodenspannung betrug bei den von uns verwandten Stromdichten rund 1.7 Volt, hätte also genügt, um das gesuchte Superoxyd entstehen zu lassen. Die Zeit betrug mindestens ebensoviel, wie zur vollständigen Oxydation von Ag zu AgO erforderlich gewesen war.

Wurde dann der Strom unterbrochen, so sank die Elektroden- spannung rasch und erreichte in 10—15 Minuten den Wert 1.42 Volt, später 1.40 Volt. Dies ist genau die Spannung einer AgO —  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Elektrode. Irgendein Haltepunkt bei 1.57 Volt wurde nicht beobachtet.

Hieraus folgt die Nichtbildung von  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  aus AgO in alkalischer Lösung; diese Versuche machen es aber auch unwahrschein-

*Chem. Soc.* 59 (1891), 771,] auf Silbersalze entstehen Peroxydate sind (nach Analogie mit dem von BREDIG und ANTROPOFF hergestellten Merkuriperoxydat).



lich, daß es sich um eine Gasbeladung handelt; denn zur Ausbildung einer solchen wäre ja genügend Gelegenheit gewesen.

# 8. Elektromotorisches Verhalten des Wöhler-Mulderschen Superoxyds in saurer Lösung.

Eine Reihe willkommener Bestätigungen der bisherigen Behauptungen, sowie einige weitere bemerkenswerte Beziehungen ergeben die folgenden Versuche.

Ein MULDERsches Präparat wurde in 0.5 n.  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  gegen eine Hg, Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode ebenfalls in 0.5 n.  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  gemessen. Diese Merkurosulfatelektrode war sorgfältig bei anderer Gelegenheit mit der H<sub>2</sub>-Elektrode ebenfalls in 0.5 n.  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  verglichen worden und zeigte bei 25° gegen sie eine Spannungsdifferenz von + 0.744 Volt. Mittels dieses Wertes sind die folgenden Messungen auf die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung umgerechnet.

Das MULDERsche Superoxyd zeigte gegen H <sub>2</sub> . . . . .	1.78 Volt
Die Elektrode wurde einige Minuten kathodisch mit 1 Milliampère reduziert. Die Elektrodenspannung sank hierbei auf . . . . .	1.76 Volt
Nach Stromunterbrechung stieg sie in wenigen Minuten wieder auf . . . . .	1.78 Volt
Hierauf wurde die Elektrode aus der Schwefelsäure genommen, in NaOH gewaschen und in NaOH gegen die Hg, HgO-Elektrode gemessen. Sie gab gegen H <sub>2</sub> in derselben Lösung in Übereinstimmung mit früheren Zahlen . . . . .	1.57 Volt
Hierauf wurde die Elektrode mehrfach mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gewaschen und wieder in 0.5 n. $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ gemessen . . . . .	1.78 Volt

In Parallelversuchen verblieb die Elektrode über eine Stunde in NaOH; trotzdem erreichte die Spannung in der Säure in wenigen Minuten ihren alten Wert von etwa 1.78 Volt.

Diese Versuche sind in mancherlei Hinsicht für unsere Zwecke von Bedeutung. Erstens zeigen sie wieder, daß durch Behandeln mit Alkali die MULDER-WÖHLERschen Superoxyde keine wesentliche Änderung ihrer elektrochemischen Eigenschaften erleiden, zweitens



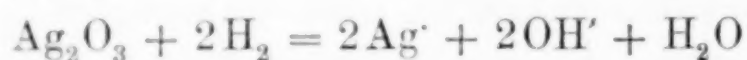
bringen sie weitere Gegengründe gegen die Annahme, daß die E.M.K. des MULDER-WÖHLERSchen Superoxyds durch okkludierten Sauerstoff oder Ozon vorgetäuscht wird. Die H-Ionabhängigkeit der E.M.K. sowohl einer Sauerstoff- wie einer Ozonelektrode ist nämlich dieselbe, wie die einer  $H_2$ -Elektrode.<sup>1</sup> Die E.M.K. der Wasserstoff-Sauerstoffkette und der Wasserstoff-Ozonkette bleiben daher beim Übergang aus saurer in alkalische Lösung unverändert, während die Superoxydelektrode in saurer Lösung eine merklich größere E.M.K. gegen  $H_2$  in derselben Lösung zeigt, als in alkalischer.<sup>2</sup>

Die Beobachtung, daß die E.M.K. der Superoxyd-Wasserstoffkette in saurer und alkalischer Lösung verschieden ist, scheint auf den ersten Anblick der Behauptung auf Seite 299 zu widersprechen. Der Widerspruch löst sich indes sofort, wenn man beachtet, daß die dort behauptete Unabhängigkeit nur für den Fall gilt, daß das feste Superoxyd bei seiner elektromotorischen Betätigung wieder eine feste Phase liefert. In alkalischer Lösung ist diese feste Phase, wie wir gesehen haben,  $AgO$ . In saurer Lösung kann aber natürlich leicht das Löslichkeitsprodukt

$$L = (Ag^+).(OH^-)^2$$

nicht erreicht sein, und die obige Unabhängigkeit daher nicht mehr gelten. Es ist aber vor allem fraglich, ob in saurer Lösung die Reduktion von  $Ag_2O_3$ , ebenso wie in alkalischer Lösung zu dem zweiwertigen Silber führt, oder ob nicht vielmehr direkt einwertiges Silber gebildet wird.

Im letzteren Fall würde die Gleichung des elektromotorisch wirksamen Vorganges lauten:



und die E.M.K. der Superoxyd-Wasserstoffkette (in gemeinsamer Lösung) würde nach folgender Formel von der Konzentration der gelösten Stoffe abhängig sein:

$$E = E_0 + \frac{RT}{4} \ln \frac{1}{(Ag^+)^2(OH^-)^2} = E_0 - \frac{RT}{2} \ln (Ag^+)(OH^-), \quad (A)$$

( $E_0$  ist der Wert der E.M.K. für den Fall, daß  $(Ag^+).(OH^-) = 1$  ist.)

<sup>1</sup> L. GRÄFENBERG, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 297; *Z. anorg. Chem.* 36 (1903), 355. — R. LUTHER und J. INGLIS, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 203.

<sup>2</sup> Ferner ist zu beachten, daß bekanntlich eine etwaige Ozonbeladung durch Alkali sicher zerstört worden wäre. BRODIE, l. c. — R. LUTHER und J. INGLIS, l. c. — L. GRÄFENBERG, l. c.

Bei gegebener H-Ionkonzentration, mithin gegebener OH-Ionkonzentration, müßte also, falls die Reduktion tatsächlich direkt bis zu Ag<sup>+</sup> führt, auch die E.M.K. von der Konzentration des Silberions abhängig sein. Wenn dagegen bei der elektromotorischen Betätigung primär das zweiwertige Silber gebildet wird, so dürfte die E.M.K. auf eine Änderung der Ag-Ionkonzentration nicht reagieren. Um dies zu prüfen, stellten wir folgenden mehr qualitativen Versuch an.

Eine MULDERsche Superoxydelektrode wurde in verdünnter 0,5 norm.-Schwefelsäure wiederholt gewaschen und in 0,5 n.  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  gegen die Merkurosulfatelektrode

gemessen:  $+\text{Ag}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ n. } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} - 0,5 \text{ n. } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}, \text{H}_2 - = 1,78 \text{ Volt}$

Hierauf wurde dieselbe Superoxydelektrode in derselben Schwefelsäure, die aber mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesättigt war, gemessen; vorher war sie einige Male mit dieser silberhaltigen Schwefelsäure gewaschen worden.

$+\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ ges.}, 0,5 \text{ n. } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} - 0,5 \text{ n. } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}, \text{H}_2 - = 1,74 \text{ V. (B)}$

Hierauf wurde die Elektrode wieder mit silberfreier Schwefelsäure gewaschen und wie oben in dieser gemessen. Sie ergab wieder . . . . . 1,78 Volt  
Wieder in gesättigter saurer Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung ergab sie 1,74 „  
In saurer halb mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesättigter Lösung gab sie 1,75 „

Alle Operationen müssen recht rasch vorgenommen werden, da das Superoxyd in saurer Lösung allmählich unter Gasentwicklung zersetzt wird. Die Zahlen machen mithin keinen Anspruch auf große Genauigkeit. Immerhin zeigen sie, daß die E.M.K. auf die Ag-Ionkonzentration im erwarteten Sinne reagiert, und daß daher bei der Reduktion des MULDERschen Superoxyds in saurer Lösung direkt Silberion entsteht. Schon diese mehr qualitativen Versuche machen es daher wahrscheinlich, daß die Elektrode umkehrbar arbeitet, und daß mithin den in saurer Lösung gefundenen Werten eine reelle Bedeutung zukommt. Der hohe Wert der E.M.K., der einem starken Oxydationsvermögen entspricht, erklärt daher auch die Bildung von Ozon aus Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Säure. Indes bedarf diese Reaktion noch eines detaillierteren Studiums, insofern als die E.M.K. der Superoxyd-Ozonkette von der H-Ionkonzentration ab-

hängig sein muß.<sup>1</sup> Dafs die gefundene E.M.K. tatsächlich eine reelle Bedeutung hat, und dafs bei der elektromotorischen Betätigung in saurer Lösung primär  $\text{Ag}^+$  entsteht, geht auch aus einer indirekten Berechnung der im Versuch (B) gefundenen E.M.K. hervor, die sich auf eine numerische Auswertung der Formel (A) stützt.

Wir gehen aus von dem Wert 1.49 Volt, der sich für die Kette  $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}, \text{H}_2$  berechnen läfst.<sup>2</sup> Dieser Wert entspricht dem Wert von  $E$  in der Formel (A) für den Fall, dafs  $\text{Ag}_2\text{O}$  fest als Bodenkörper vorhanden ist, dafs also das Produkt  $(\text{Ag}^+)(\text{OH}')$  gleich dem Löslichkeitsprodukt ist. Nach BÖTTGER<sup>3</sup> ist aber bei  $19^\circ$  das Löslichkeitsprodukt  $(\text{Ag}^+)(\text{OH}') = 1.5 \cdot 10^{-8}$ . Setzen wir diese Werte in die Formel (A) ein, so erhalten wir:

$$1.49 = E_0 + 0.0289 \log 1.5 \cdot 10^{-8}, \text{ d. h. } E_0 = 1.26 \text{ Volt.}$$

Die Formel (A) nimmt daher die Gestalt an:

$$E = 1.26 \text{ V} - 0.0289 \log (\text{Ag}^+)(\text{OH}'). \quad (\text{C})$$

Um die E.M.K. im Versuch (B) zu berechnen, müssen wir die dort verwendeten  $\text{OH}'$ - und  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen kennen.

Nehmen wir an, dafs die Konzentration des H-Ions in  $1/2$ -norm. Schwefelsäure = 0.27 ist,<sup>4</sup> und dafs die Dissoziationskonstante des Wassers bei Zimmertemperatur =  $0.6 \cdot 10^{-14}$  ist, so finden wir  $(\text{OH}') = 10^{-13.625}$ .

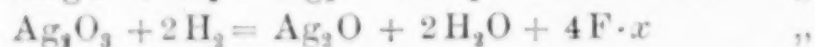
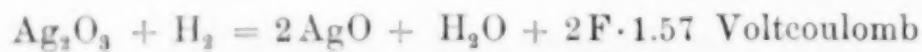
Die Konzentration des  $\text{Ag}^+$ -Ions wurde auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt. W. v. HEYGGENDORFF<sup>5</sup> fand:

$$+\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{SO}_4, 0.5 \text{ K}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg} - = 0.02 \text{ Volt.}$$

Da die E.M.K. von Elementen mit gesättigten Lösungen krystallwasserfreier Bodenkörper unabhängig vom Lösungsmittel ist,<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Wie aus einer Gegenüberstellung der Formel (A) S. 304 und den Formeln von GRÄFENBERG, l. c. und LUTHER und INGLIS, l. c. hervorgeht.

<sup>2</sup> Aus



$$\text{ergibt sich } x = \frac{2 \cdot 1.57 + 2 \cdot 1.41}{4} = 1.49 \text{ Volt.}$$

Vergl. R. LUTHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 385.

<sup>3</sup> W. BÖTTGER, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 521. Vergl. ferner die Literaturzusammenstellung bei G. N. LEWIS, l. c.

<sup>4</sup> Vergl. R. LUTHER, *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 294.

<sup>5</sup> Das Verteilungsgleichgewicht der Ionen, Dissertat., Leipzig 1904.

<sup>6</sup> Vergl. R. LUTHER, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 493.



so gilt dieser Wert auch für 0.5 norm.-Schwefelsäure als Lösungsmittel. Die  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode in  $0.5 \text{ n. } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  war bei anderer Gelegenheit mit der Normalkalomelektrode sorgfältig verglichen worden. Wenn die Flüssigkeitspotentialdifferenz nach der Methode von N. BJERRUM<sup>1</sup> eliminiert wird, so ergibt sich der Wert:<sup>2</sup>

+ Hg,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  — o — n. KCl, HgCl, Hg — = 0.402 Volt,  
und hieraus:

+ Ag,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  — o — n. KCl, HgCl, Hg — = 0.422 Volt.

LEWIS (l. c.) berechnet aus eigenen Versuchen ebenfalls nach Elimination der Flüssigkeitskette (was durch das Symbol — o — ausgedrückt ist):

+ Ag, n. Ag, — o — n. KCl, HgCl, Hg — = 0.515 Volt.

Aus den letzten beiden Werten berechnet sich die Konzentration des Ag-Ions einer gesättigten Lösung von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in  $\frac{1}{2}$ -norm. Schwefelsäure zu  $10^{0.058 : (0.422 - 0.515)} = 0.025$  Mol. pro Liter. Wir haben diese etwas indirekt gefundene Zahl kontrolliert, indem wir direkt eine Konzentrationskette maßen. Wir fanden:

+ Ag, 0.1 n.  $\text{AgNO}_3$ , n.  $\text{KNO}_3$ ,  $0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , Ag — = 0.046 V.

(Um Verschiedenheiten der beiden Silberelektroden zu eliminieren, wurden sie während des Versuches vertauscht.)

Vernachlässigen wir die Potentialdifferenz zwischen  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ , und setzen die andere Flüssigkeitskette = 0.022 Volt, so erhalten wir für die reine Konzentrationskette den Wert 0.024 Volt. Nehmen wir ferner an, daß 0.1 n.  $\text{AgNO}_3$  zu 82% dissoziiert ist, so erhalten wir als Konzentration des Ag-Ions 0.031 in genügender Übereinstimmung mit dem anderen Wert. Setzen wir nun endlich die gefundenen Werte:

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 53 (1905), 428.

<sup>2</sup> Direkt gefunden wurde (alle Flüssigkeiten bei 25.0°):

+ Hg,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$  ges. KCl, n. KCl, HgCl, Hg — 0.386 Volt

+ Hg,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ ,  $\frac{1}{1}$  ges. KCl, n. KCl, HgCl, Hg — 0.394 „

$$\begin{aligned} (\text{Ag}^+) \text{ im Mittel} &= 0.028 \text{ Mol. pro Liter,} \\ (\text{OH}^-) &= 10^{-13.625} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \end{aligned}$$

in die Gleichung (C) Seite 306 ein, so erhalten wir für die E.M.K. der im Versuch (B) gemessenen Kette den Wert 1.70 Volt, während direkt gefunden wurde 1.74 Volt.

In Anbetracht des grossen Umweges, auf dem die berechnete Zahl erhalten wurde, erscheint die Übereinstimmung als genügend, um den Schluss zu bestätigen, daß bei der elektromotorischen Betätigung des MULDERschen Superoxyds in saurer Lösung umkehrbar Ag-Ion gebildet wird.<sup>1</sup>

Dieser Schluss ist insofern interessant, als er es wahrscheinlich macht, daß umgekehrt bei der elektrolytischen Bildung dieses Superoxyds das in der Lösung vorhandene Ag-Ion direkt zu dem Superoxyd oxydiert wird. Sehr erwünscht wäre es für uns, unsere Schlüsse durch Bestimmung des Bildungspotentials des Superoxyds kontrollieren zu können. Die Messungen von M. BOSE (l. c.) sind hierzu nicht verwendbar, da leider die Konzentration des OH- resp. H-Ions in den verwendeten „neutralen“ Lösungen nicht genügend definiert ist. Im Gang befindliche Versuche mit definierter und systematisch variierten Konzentrationen von Ag<sup>+</sup> und H<sup>+</sup> sprechen bisher dafür, daß tatsächlich die anodische Bildung des Superoxyds direkt aus dem Ag-Ion erfolgt.

### 9. Knallgaskette.

LEWIS (l. c.) hat aus dem Dissoziationsgleichgewicht  $\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  und der E.M.K. der Kette Ag, Ag<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> die E.M.K. der Knallgaskette berechnet. Den Wert für die Ag—H<sub>2</sub>-Kette wurde hierbei von ihm auf einem ziemlichem Umwege abgeleitet. Wir haben versucht, diesen Wert direkt zu bestimmen.

Die Ag, Ag<sub>2</sub>O-Elektroden in NaOH zeigen indes bei längerem Stehen ein zeitliches Verhalten, das ganz genaue Messungen unmög-

<sup>1</sup> Dagegen beweist die angenäherte Übereinstimmung noch nicht die Richtigkeit der zu Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angenommenen Zusammensetzung des Superoxyds. Führt man nämlich ganz ähnliche Rechnungen unter der Voraussetzung durch, daß dem MULDERschen Superoxyd ein Individuum von der Zusammensetzung Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resp. Ag<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (vergl. S. 301) zugrunde liegt, so berechnet sich die E.M.K. des Versuches (B) zu 1.72 resp. 1.73 Volt. Alle diese Zahlen liegen so nahe bei einander, daß erst sorgfältigere Messungen eine Entscheidung bringen können. Wegen der Zersetzlichkeit des Superoxyds wird man am besten bei tieferen Temperaturen arbeiten.

lich macht; es liegen Andeutungen vor, daß es sich um die Bildung von  $\text{Ag}_4\text{O}$  handelt.

Immerhin stimmen die Anfangswerte sowohl in norm.-NaOH, wie in 0.1 norm.-NaOH unter sich und miteinander innerhalb weniger Millivolt überein. Der Mittelwert aller Bestimmungen bei  $25.0^\circ$  ist 1.172 Volt.

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem überein, der bei den elektrolytischen Versuchen erhalten wurde. Es mag noch bemerkt werden, daß bei den elektromotorischen Versuchen das Silber sowohl kompakt, wie möglichst fein verteilt angewandt wurde, ohne daß indes ein merklicher Unterschied auftrat. Der von LEWIS für fein verteiltes Silber gefundene Wert ist 1.168, stimmt also mit unserem recht gut überein.

Für die Kette  $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}, \text{O}_2$  berechnet LEWIS aus seinen Dissoziationsversuchen für  $25^\circ$  den Wert 0.049 Volt. Hieraus würde sich mit unserer Zahl für die Knallgaskette bei  $25^\circ$  der Wert

1.221 Volt

ergeben, während LEWIS mit seiner Zahl 1.217 findet.

#### 10. Zusammenfassung.

1. Bei der anodischen Oxydation von metallischem Silber in alkalischer Lösung entsteht zunächst quantitativ und umkehrbar das Oxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

2.  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird quantitativ und umkehrbar weiter zu  $\text{AgO}$  oxydiert.

3.  $\text{AgO}$  läßt sich in alkalischer Lösung nicht weiter oxydieren.

4. Die anodische Oxydation von Silber resp. Silberoxyd in alkalischer Lösung scheint zurzeit der beste Weg zu sein, um zu dem „normalen“ Silberoxyd  $\text{AgO}$  zu gelangen.

5. Das WÖHLERSche Silberperoxyd ist im wesentlichen identisch mit den MULDERschen „Peroxydsalzen“. Allen scheint ein Silberperoxyd von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  zugrunde zu liegen.

6.  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  wird in alkalischer Lösung kathodisch zunächst zu  $\text{AgO}$  reduziert, dieses in üblicher Weise über  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu  $\text{Ag}_{\text{met}}$ .

7. In saurer Lösung wird  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  kathodisch zu  $\text{Ag}$  reduziert und entsteht anodisch aus  $\text{Ag}$ .

8.  $\text{AgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  sind vermutlich Oxyde des 2- resp. 3-wertigen Silbers.

9. Es wurden folgende elektromotorische Kräfte gemessen (bezogen auf  $\text{H}_2$  in derselben Lösung):



Ag, Ag <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub>	+ 1.172 Volt (25.0°)
AgO, Ag <sub>2</sub> O — H <sub>2</sub>	+ 1.40 „
Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AgO — H <sub>2</sub>	+ 1.57 „

Diese Werte sind vom Alkalititer unabhängig.

Pt, Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ges., 0.5 $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ , H <sub>2</sub>	+ 1.74 Volt (25°)
(Dasselbe berechnet.)	+ 1.70 „

10. Der LEWISSche Wert der Knallgaskette muß von 1.217 Volt auf 1.221 Volt erhöht werden.

11. Es wurden gelegentlich noch folgende elektromotorische Kräfte gemessen:

$$+ \text{Hg, HgO, n. NaOH, H}_2 - = 0.962 \text{ Volt (25}^\circ)$$

$$+ \text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4, 0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}, \text{H}_2 - = 0.744 \text{ „}$$

$$+ \text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4, 0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}, \frac{1}{2} \text{ ges. KCl, n. KCl, HgCl, Hg} \\ = 0.386 \text{ Volt (25}^\circ).$$

$$+ \text{Hg, Hg}_2\text{SO}_4, 0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}, \text{ges. KCl, n. KCl, HgCl Hg} \\ = 0.394 \text{ Volt (25}^\circ).$$

$$+ \text{Ag, 0.1 AgNO}_3, \text{n. KNO}_3, 0.5 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}, \text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ ges., Ag} - = 0.046 \text{ V.}$$

(Zimmertemperatur 18°.)

*Leipzig, Physikalisch-chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1908.

## Über die Herstellung von Metalloxydhydrosolen durch Anätzung (Peptisation) der Gele.<sup>1</sup>

Von

ARTHUR MÜLLER.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß durch geeignete Behandlung von ausgefälltem Thoriumoxydhydrat mit geringen Mengen einer Thoriumnitratlösung eine kolloidale Lösung des Thoriumoxyds erhalten werden kann;<sup>2</sup> ferner, daß auf ähnliche Weise das Hydrogel des Zirkoniumoxyds in das entsprechende kolloidale Sol verwandelt werden kann.<sup>3</sup>

Im Anschluß hieran soll nun gezeigt werden, daß diese Herstellungsmethode von Hydrosolen der Metalloxyde einer weitaus allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist und daß es auf ähnliche Weise gelingt, eine Reihe anderer gelartiger Metalloxydhydrate durch geeignete Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder mit stark hydrolytisch dissoziierten Metallsalzlösungen in die entsprechenden Hydrosole zu verwandeln.

Sämtliche Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die in den kolloidal gelösten Zustand überzuführenden Metalloxydhydrate zunächst aus Metallsalzlösungen durch einen geringen Überschufs von Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht und möglichst rasch und höchst sorgfältig durch Auswaschen mit heißem Wasser vom Ammoniaküberschufs sowie von Elektrolyt befreit wurden. Hierauf wurde jedesmal der gewaschene Niederschlag vom Filter in einen Kolben gespült und hierzu soviel Wasser ver-

<sup>1</sup> Eine kurze Mitteilung über die Ergebnisse dieser Untersuchung sind am 17. September 1907 der 79. Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte zu Dresden vorgetragen worden.

<sup>2</sup> *Ber.* **39** (1906), 2857—2859.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 316—324.

wendet, daß etwa in je 100 ccm Flüssigkeit 0.3—0.5 g Metall-oxyd verteilt waren.

Nunmehr erfolgte der Zusatz der anätzenden Säure-, bzw. Salzlösung, die in einer Bürette vorbereitet war und in kleinen Anteilen (etwa anfangs zu je 1 ccm, später zu je 0.2 ccm) dem in Wasser suspendierten Oxydhydrat zugefügt wurden. Nach jedem neuen Zusatz wurde der Inhalt des Kolbens etwa 10—15 Minuten lebhaft gekocht. Dieser Vorgang wurde solange fortgesetzt, bis das Oxydhydrat sich in der Flüssigkeit völlig zu einem homogenen Hydrosol zerteilt hatte.

Einige Änderungen dieser Versuchsanordnung, die sich im einzelnen als zweckmäßig erwiesen, werden im Verlaufe der folgenden Darlegungen angegeben.

Zum Anätzen wurden folgende Lösungen benutzt:

a) Aluminiumchlorid; 100 g Aluminium chloratum pur. von SCHUCHARDT in 1 l Wasser gelöst. In 100 ccm dieser Lösung wurden analytisch 2.448 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ermittelt.

b) Thoriumnitrat; 50 g Thorium nitricum puriss. von STHAMER in 1 l Wasser gelöst. Aus 100 ccm Lösung dieser Lösung wurde das Oxydhydrat gefällt und hieraus die Menge an Oxyd zu 2.546 g bestimmt.

c) Eisenchlorid. 100 g Ferrum sequichloratum cryst. von MERCK wurden in 1 l Wasser aufgelöst; in 100 ccm dieser Lösung wurden 3.068 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  analytisch ermittelt.

d)  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure.

### I. Hydrosol des Aluminiumoxyds.

50 ccm der oben bezeichneten Aluminiumchloridlösung a) wurden in einen Kolben gebracht, mit Wasser verdünnt und ähnlich wie im Verlaufe der gewichtsanalytischen Bestimmung in der Siedehitze mit Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht, und in einem Zuge mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag, wie eingangs beschrieben, in einen Kolben gespült, wozu etwa 250 ccm Wasser verwendet wurden.

Aus einer Bürette wurden nun kleine Mengen  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure hinzugefügt und nach jedem Zusatz wurde der Kolbeninhalt andauernd zum Kochen erhitzt. Das verdampfende Wasser wurde im Verlaufe des Vorganges durch neue Zusätze annähernd ergänzt. Es zeigte sich hierbei folgendes: Nach den ersten Zusätzen blieb der



Niederschlag ziemlich unverändert; bei weiteren Zusätzen nahm er eine trübe, schleimige Beschaffenheit an; endlich wurde ein Punkt erreicht, an dem sich das ursprünglich in Klumpen zu Boden setzende Hydrogel in der Flüssigkeit völlig homogen zerteilte, wobei diese ein opalisierendes Aussehen gewann und sich durch ein Papierfilter leicht und vollständig filtrieren liefs.

Nach einigen Versuchen ist die zur Anätzung eben genügende Säuremenge leicht festzustellen, sie betrug bei der vorliegenden Anordnung 19.6 ccm  $\frac{1}{20}$  n. HCl, doch hängt ihr Wert, wie weiter unten gezeigt wird, von verschiedenen Umständen ab und bleibt nur bei völlig gleichartiger Durchführung des Versuches konstant.

In ähnlicher Weise, wie durch  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure konnte dieselbe Menge gefällten Aluminiumoxydhydrats auch durch Anätzung mittels

- 1.0 ccm Eisenchloridlösung c)
- 10.4 „ Thoriumnitratlösung b) oder
- 4.5 „ einer Chromnitratlösung, in der pro 100 ccm
- 1.454 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  analytisch ermittelt worden waren,

in den kolloidal gelösten Zustand übergeführt werden.

Dafs es sich hier tatsächlich um kolloidale Hydrosole handelt, geht aus dem Verhalten dieser Lösungen unzweifelhaft hervor. Von der makroskopischen Homogenität, die sich u. a., wie bei anderen kolloidalen Solen in ihrer relativ leichten Filtrierbarkeit durch Papierfilter äußert, war bereits die Rede. Typisch ist ferner das Verhalten dieser Lösungen gegen Elektrolytzusätze: Verdünnte einwertige Säuren und Salzlösungen mit einwertigem Kation können zugefügt werden, ohne wesentliche Veränderungen hervorzurufen. Säuren mit mehrwertigem Anion und deren Salze (z. B. Schwefelsäure und Sulfate) bewirken jedoch schon beim Zusatz ganz geringfügiger Mengen Koagulation des gallertartigen Hydrogels.

Es mag hier erwähnt werden, dafs bereits GRAHAM<sup>1</sup> ein Verfahren zur Herstellung einer kolloidalen Lösung von Aluminiumoxyd beschrieben hat, welches darauf beruht, dafs frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Aluminiumoxydhydrat in überschüssiger Aluminiumchloridlösung aufgelöst und die hierbei entstehende Flüssigkeit einer Dialyse unterworfen wird. Ohne Zweifel ist dieses Verfahren den oben beschriebenen Anätzungsvorgängen völlig analog.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 59 (1864), 174.

## II. Hydrosol des Thoriumoxydhydrats.

Aus 20 ccm der früher charakterisierten Lösung b) wurde in der gleichen Weise, wie es beim Aluminiumoxyd beschrieben wurde, das Oxydhydrat mittels Ammoniak ausgefällt, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Der in einen Kolben gespülte Niederschlag wurde hierauf einem Anätzungsversuche mit  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure in der bereits mehrfach geschilderten Weise unterworfen, und tatsächlich gelang es hierbei leicht, die enthaltene Menge Thoriumoxyd durch sukzessiven Zusatz von 33.8 ccm  $\frac{1}{20}$  n. HCl in den kolloidal gelösten Zustand überzuführen.

In ähnlicher Weise gelang es auch, das Hydrogel des Thoriumoxyds durch Anätzung mit verschiedenen Metallsalzlösungen in den Solzustand zu verwandeln. Hierzu waren, um das aus 100 ccm Thoriumnitratlösung b) gefällte Oxydhydrat in den kolloidal gelösten Zustand zu versetzen, 29.8 ccm der Aluminiumchloridlösung a), um aus weiteren 100 ccm Thoriumlösung gefälltes Hydrat anzuätzen, 10.5 ccm der Eisenchloridlösung c) erforderlich.

Es wurde schliesslich noch ein Versuch angestellt, der im Hinblick auf später zu erörternde Umstände von Interesse schien. Die Anätzung des Thoriumoxydgels aus 10 ccm Thoriumnitratlösung b) wurde nämlich auch durch sukzessiven Zusatz einer 2%igen Uranyl-nitratlösung versucht und es gelang tatsächlich, die angegebene Menge durch 15.6 ccm der Uranylsalzlösung in ein dunkelrotgelbes, homogenes Sol überzuführen.

Mit diesen Versuchen steht das von mir vor etwa  $1\frac{1}{2}$  Jahren veröffentlichte<sup>1</sup> Verfahren zur Verwandlung des Thoriumoxydhydrogels in das entsprechende Sol durch Anätzung mit Thoriumnitratlösung, welches überhaupt die Anregung zu der ganzen hier niedergelegten Versuchsreihe gegeben hatte, offenbar in nahem Zusammenhang.

## III. Hydrosol des Yttriumoxyds.

Es lag ein deutlich rosenrot gefärbtes Yttriumnitrat (Yttrium nitricum von MERCK) vor, welches reich an Erbium und wohl auch an anderen Erden sein dürfte; dieser Umstand erschien für die vorzunehmenden Versuche unerheblich und eigentlich geradezu geeignet, deren allgemeine Ausführbarkeit zu bestätigen.

<sup>1</sup> l. c.

30 g dieses Salzes wurden in 500 ccm Wasser aufgelöst; eine analytische Gehaltsbestimmung ergab in 25 ccm dieser Lösung 0.5510 g gegläute Oxyde.

Von dieser Lösung wurden 50 ccm entnommen und das hieraus mit Ammoniak gefällte Oxydhydrat einem Anätzungsvorgange mittels  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure in der mehrfach beschriebenen Weise unterworfen. Durch sukzessiven Zusatz von 34.2 ccm der Säure verwandelte sich das Hydrogel in eine kaum opalisierende kolloidale Lösung.

Die Anätzung derselben Mengen von ausgefälltem Oxydhydrat gelang ferner durch ähnliche Behandlung mit

17.2 ccm Aluminiumchloridlösung a) oder  
2.9 ccm Eisenchloridlösung c).

Im zuletzt angegebenen Falle wurde ein dunkelgelb gefärbtes, völlig klares kolloidales Sol erhalten.

#### IV. Hydrosol des Kobaltoxyds.

Es wurde eine Lösung von 20 g nickelfreiem Kobaltnitrat in 200 ccm Wasser hergestellt; die Anätzungsversuche wurden hier etwas abweichend von den bisher beschriebenen durchgeführt, indem je 10 ccm dieser Lösung in einem geräumigen Becherglase auf ca. 300 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt wurden und nun in der Kälte unter Umrühren so lange  $\frac{1}{2}$  norm. Kalilauge zugefügt wurde, bis eben Rötung eintrat. Der blaue Niederschlag setzt sich sehr rasch zu Boden; die darüberstehende klare Flüssigkeit wird nun sogleich durch Abhebern soweit als möglich abgetrennt, dann wird wieder kaltes Wasser aufgefüllt und der ganze Vorgang so lange wiederholt, bis die Waschwässer alkalifrei sind. Es ist unbedingt notwendig, falls der weiter zu beschreibende Versuch gelingen soll, dieses Auswaschen so rasch als möglich und in einem Zuge durchzuführen, selbst auf die Gefahr hin, daß kleine, noch nicht abgesetzte Teile des Niederschlages beim Abhebern der Waschwässer verloren gehen.

Der Niederschlag wird hierauf in einen Kochkolben gespült, mit ca. 300 ccm Wasser und 10 ccm  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure versetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Hierauf wird mit weiteren Zusätzen von Salzsäure ebenso vorgegangen, wie es bei den früher erörterten Versuchen beschrieben wurde. Bei einem Verbrauch von



25.2 ccm (in einem anderen Falle 27.3 ccm)  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure entstand ein gelbgrünes, durch seine scheinbare Fluoreszenz an das Aussehen roher Mineralöle erinnerndes kolloidales Sol.

Zum Unterschied von den bisher beschriebenen kolloidalen Lösungen ist dieses Sol wenig haltbar und koaguliert meist bereits nach 24stündigem Stehen ohne weiteres.

Es mag erwähnt sein, daß die kolloidale Lösung des Kobaltoxyds ohne Verwendung von Schutzkolloiden bisher noch nicht hergestellt worden ist. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes eines auf diese Weise erhaltenen Hydrosols ergab, daß in 300 ccm 0.284 g  $\text{Co}_2\text{O}_3$  enthalten waren.

#### V. Hydrosol des Eisenoxyds.

Es sind bereits zahlreiche Wege bekannt, um von Eisensalzlösungen ausgehend zu kolloidalen Lösungen des Eisenoxydhydrats zu gelangen. Vielfach wurde vorgeschlagen, gefälltes und rein gewaschenes Eisenoxydhydrat in Ferrichloridlösung so lange einzutragen, als diese noch den Niederschlag aufzulösen vermag und die derart erhaltene Flüssigkeit zu dialysieren.<sup>1</sup> Es ist naheliegend, daß dieser Vorgang den vorher beschriebenen Anätzungsverfahren analog ist.

Um nun auf ähnliche Weise zu kolloidal gelöstem Eisenoxyd zu gelangen, wurden 10 ccm der oben bezeichneten Eisenchloridlösung c) mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit kleinen Anteilen von  $\frac{1}{2}$  norm. Kalilauge so lange versetzt, als sich der entstehende Niederschlag noch völlig auflöste. Dieser Punkt ist erst nach wiederholten Versuchen gut zu treffen, da der geringste Überschuss von Lauge Ausfällung des Hydrogels bewirkt. Es zeigte sich, daß bei einem Verbrauch von 20.9 ccm  $\frac{1}{2}$  norm. Lauge für die oben bezeichnete Menge der Eisenchloridlösung eine tief dunkelrote, völlig klare kolloidale Lösung erhalten werden kann.

Andererseits wurden 5 ccm derselben Eisenchloridlösung in einem Becherglas mit Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit einem möglichst geringen Ammoniaküberschuss ausgefällt, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß nach der Fällung nicht mehr gekocht wurde. Hierauf wurde das absitzende Oxydhydrat durch Dekantation in derselben Weise vom Alkaliüberschuss befreit,

<sup>1</sup> Vergl. DAMMER, Handb. d. anorg. Chem. III, S. 314.

wie es beim Kobaltoxyd beschrieben wurde. Der rein gewaschene Niederschlag wurde schliesslich einer Anätzung mit  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure in der wiederholt gekennzeichneten Weise unterworfen und es zeigte sich, dass 45.2 ccm dieser Säure hinreichten, um die Hauptmenge des Oxyds in den kolloidal gelösten Zustand überzuführen. Ein geringer etwa verbleibender Rest des Niederschlages lässt sich durch Absitzenlassen oder Filtration leicht vom kolloidalen Sol abtrennen.

## VI. Eigenschaften der beschriebenen Hydrosole.

Sämtliche im vorstehenden beschriebene kolloidalen Sole zeigen weitgehend identisches Verhalten.

Sie kennzeichnen sich als mehr oder weniger deutlich opalisierende Flüssigkeiten, die mit der erwähnten Ausnahme des Kobaltoxydhydrosols, lange Zeit unverändert haltbar sind.

In ein U-Rohr gebracht und der Einwirkung eines Stromgefälles ausgesetzt, zeigen alle derartigen Hydrosole eine Ausscheidung von flockigem, mit Gasblasen durchsetzten Niederschlag an der Kathode, die Teilchen tragen also positive Ladung.

Wurden die in Rede stehenden kolloidalen Lösungen mit Benzin geschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen, so zeigte sich an der Trennungsfläche eine Abscheidung von zelligen, mit Luftblasen durchsetzten Niederschlagsmengen, ähnlich, wie dies WINKELBLECH<sup>1</sup> vor einiger Zeit bei anderen kolloidalen Lösungen beobachtet hatte.

Wie bereits gezeigt wurde, sind derartige kolloidale Sole gegen zugefügte einwertige Säuren und Lösungen von deren Salzen unempfindlich, nur konzentrierte Mineralsäuren fällen manchmal die betreffenden Hydrogele aus. Höchst empfindlich sind diese Sole jedoch gegen Zusätze mehrwertiger Säuren oder deren Neutralsalzlösungen; so genügt die Zufügung von wenigen Kubikzentimetern einer Lösung von  $\frac{1}{100}$  Mol Magnesiumsulfat pro Liter zu den in einem Reagenzglas vorbereiteten Hydrosolen stets, um eine spontane Ausflockung der gallertigen Hydrogele zu verursachen.

Die normalen Ionenreaktionen der zur Herstellung solcher Lösungen verwendeten Salze bleiben natürlich bei den entstandenen kolloidalen Solen aus; die durch Anätzung mittels Eisenchlorid-

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. 19 (1906), 1953.

lösung erhaltenen Hydrosole des Aluminiumoxyds und Thoriumoxyds zeigen z. B. bei richtiger Herstellung mit Ferrocyankaliumlösung keine Blaufärbung, sondern nur eine Ausflockung des betreffenden Hydrogels infolge der koagulierenden Wirkung des  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Ions. Sonderbarerweise bleibt diese Ausflockung durch Ferrocyankaliumlösung bei dem durch Natronlaugezusatz zu Eisenchloridlösung (s. S. 316) erhaltenen Hydrosol aus, doch tritt auch hier durch Zufügung des Reagens keine Blaufärbung, sondern nur ein Farbumschlag nach dunkelbraun ein.

Bemerkenswert ist das Verhalten dieser kolloidalen Lösungen beim Eintrocknen. Dampft man sie vorsichtig am Wasserbade ein, so bleiben glänzende, gummi- oder lackartige, spröde Krusten zurück, die sich, falls die Erwärmung nicht unnötig weit getrieben war, beinahe immer wieder in Wasser zu opalisierenden Solen auflösen lassen. Diese anorganischen Kolloide sind also, ebenso wie Gummi, Dextrin und ähnliche organische Kolloide, als reversible Gele zu erhalten. Die Analogie dieser stofflich so verschiedenen Gebilde ist noch weitgehender: beim Befeuchten derartiger Trockenrückstände (am besten gelingt dieser Versuch beim Thoriumoxyd) quellen dieselben auf und zerfließen zu einer zähen, einer Gummilösung völlig ähnlichen Flüssigkeit. Man kann z. B. mit dieser Flüssigkeit ein Papierblatt bestreichen und es dann an der Luft trocknen zu lassen, wobei eine glänzende Schicht zurückbleibt, als ob tatsächlich eine Gummilösung verwendet worden wäre. Befeuchtet man hierauf diese „Gummierung“, so kann das Papierblatt an ein anderes geklebt werden, als wäre es mit einem der gebräuchlichen Klebemittel bestrichen worden.

Diese Kolloide müssen also nach der von PERRIN<sup>1</sup> vorgeschlagenen Klassifikation den hydrophylen Solen, nach der jüngst von WOLFGANG OSTWALD<sup>2</sup> angegebenen Systematik den Emulsionskolloiden zugezählt werden.

## VI. Theoretisches.

Im allgemeinen ließen die verschiedenen auf die beschriebene Weise durchgeführten Anätzungsversuche erkennen, daß zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Elektrolytmengen, welche die Überführung bestimmter Mengen eines gefällten Oxydhydrats in den

<sup>1</sup> *Journ. Chim. Phys.* 3 (1905), 50.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Koll.* 1 (1907), 291. 331.



kolloidal gelösten Zustand bewirken, nicht bestehen. Vielmehr zeigt es sich, daß der Verlauf derartiger Anätzungsvorgänge und der Verbrauch von solbildendem Elektrolyt in allen Fällen wesentlich von der Vorbehandlung des betreffenden Hydrogels abhängt. Lag ein völlig frisch gefällter Niederschlag vor, der möglichst rasch rein gewaschen und in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet wurde, so war der Verbrauch an Elektrolyt (Säure oder Metallsalzlösung) ein wesentlich geringerer, als wenn das Hydrogel zum Beispiel in feuchtem Zustande einige Stunden stehen geblieben war. Bei Gelen, die eingetrocknet waren oder die längere Zeit unter reinem Wasser in der Siedehitze gehalten worden waren, gelang die Anätzung überhaupt nicht mehr. Diese Tatsachen sind, da bereits durch VAN BEMMELENS Arbeiten die Veränderung des Gelgefüges durch Erhitzung und Zeitwirkung festgestellt worden sind, nicht überraschend, sie sind jedoch geeignet, das Bestehen jeder zahlenmäßigen, chemischen Beziehung zwischen dem solbildenden Elektrolyt und dem in den kolloidal gelösten Zustand übergeführten Oxyd in Frage zu stellen.

Dieser Umstand ist zur Beurteilung gewisser Fragen der systematischen Chemie und der speziellen Kolloidchemie wesentlich. Es werden nämlich in der Literatur eine Reihe fester, amorpher Stoffe als „basische Salze“ beschrieben, deren Entstehungsweise vielfach dem weiter oben dargelegten Weg zur Herstellung kolloidaler Modifikationen von Metalloxyden entspricht.

Hierher müssen in erster Linie die als „Eisenoxychloride, basische Eisenchloride“, beschriebenen amorphen Rückstände gezählt werden, welche beim Eindampfen von Lösungen des Eisenoxydhydrats in Eisenchloridlösung zurückbleiben.<sup>1</sup> Es ist nach den neueren Untersuchungen von H. W. FISCHER<sup>2</sup> anzunehmen, daß es im Verlaufe der Bildung derartiger Kolloide zur intermediären Entstehung basischer Chloride kommen kann, die an sich nur in Lösung bestehen können und überhaupt sehr instabil sind. Die Endprodukte derartiger Vorgänge sind jedoch stets Modifikationen des kolloidalen Eisenoxys, die infolge äußerer Umstände, wie Herstellung, Alter, Erhitzung, Wassergehalt usw. in äußerst mannigfachen Formen zu bestehen scheinen. Eben diese Mannigfaltigkeit hat in älterer und auch in neuerer Zeit viele Forscher dahin geführt,

<sup>1</sup> Literatur hierüber bei DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, S. 314.

<sup>2</sup> „Untersuchungen über Metallhydroxyde“, Habilitationsschrift, Bresl. 1907.

derartige aus Eisensalzlösungen entstehende Gebilde als bestimmte chemische Verbindungen anzusehen; besonders bemerkenswert sind in dieser Hinsicht die ausführlichen Arbeiten von WYROUBOFF und VERNEUIL<sup>1</sup> und ihren Mitarbeitern,<sup>2</sup> weil sie die Grundlage einer völlig neuartigen Theorie „kondensierter Oxyde“ bilden. Es kann darauf verzichtet werden, auf die Kritik dieser Arbeiten hier einzugehen, da die erwähnte Arbeit von H. W. FISCHER<sup>3</sup> gerade hinsichtlich der Modifikationen des kolloidalen Eisenoxys reiches experimentelles und theoretisches Material bringt, das geeignet ist, die Hypothesen der genannten französischen Forscher zu widerlegen.

Ähnliches gilt von den als „basische Aluminiumsalze“ beschriebenen Rückständen, welche ORDWAY<sup>4</sup> beim Eindampfen von Auflösungen gefällten Aluminiumoxydhydrats in Aluminiumnitratlösung erhielt. Sie sind mit dem kolloidalen Aluminiumoxyd identisch, dessen Hydrosol bereits GRAHAM<sup>5</sup> durch Auflösen von frisch gefälltem und gewaschenem Tonerdehydrat in einer Lösung von Aluminiumchlorid und Dialyse dieser Flüssigkeit erhalten hatte.

Durch Sättigen einer Thoriumchloridlösung mit gefälltem Thoriumhydroxyd und Eindampfen der auf diesem Wege erhaltenen Flüssigkeit hatte ferner G. KRÜSS<sup>6</sup> einen gummiartigen Rückstand erhalten, den er als „basisches Thoriumchlorid“ bezeichnete. Der Weg der Herstellung dieses Produktes weist darauf hin, daß es sich auch hier, ebenso wie bei den oben beschriebenen Produkten der Peptisationsvorgänge von gefälltem Thoriumoxydhydrat, um eine kolloidale Modifikation dieses Stoffes handelt. Diese Tatsache gewinnt weiter im Hinblick auf neuere Veröffentlichungen von B. SZILARD,<sup>7</sup> denen zufolge durch Behandlung von gut ausgewaschenem Thoriumoxydhydrat mit einer Urannitratlösung unter Erwärmung eine „kolloidale Verbindung des Thoriums mit Uran“ entstehen soll, Bedeutung. Denn es wurde früher (S. 314) gezeigt, daß die kolloidale Lösung, die aus gefälltem Thoriumoxydhydrat durch Peptisation mittels verdünnter Salzsäure erhalten wird, in ihren Eigenschaften völlig identisch ist mit jener, welche durch Peptisation

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [8] 6 (1905—06).

<sup>2</sup> z. B.: P. NICOLARDOT, „Recherches sur le sesquioxyde de fer“, Thèse, Paris 1905.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> *Sill. Am. Journ.* [2] 29, 203.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* 59 (1864), 174.

<sup>6</sup> *Z. anorg. Chem.* 14 (1897), 361—366.

<sup>7</sup> *Compt. rend.* 143 (1906), 1145—1147.



dieses Hydrogels mittels Uranyl-nitratlösung erhalten wurde. Es handelt sich daher offenbar auch im zweiten Falle um eine Anätzung des Hydrogels durch hydrolytisch abgespaltene Säure des gelösten Salzes und das Produkt ist demgemäß keine Verbindung, sondern eine kolloidale Modifikation des Thoriumoxyds, der im Verlaufe des Vorganges nach Maßgabe der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung des Uranyl-nitrats kolloidal gelöstes Uranoxydul beigemischt wird.

Ähnliches gilt vielleicht auch von Versuchen, die N. A. ORLOW<sup>1</sup> jüngst über die Einwirkung von Uranylacetat- und Uranyl-nitratlösung auf die Oxydhydrate des Neodyms, Praseodyms, Aluminiums und Chroms veröffentlicht hat; auch hier dürften sich, soweit nicht tatsächlich krystallisierte Stoffe von konstanter Zusammensetzung, sondern amorphe, kolloidale Niederschläge und Abdampfrückstände in Frage kommen, einfach gemischte Hydrosole oder nur unvollständig peptisierte Gele der betreffenden Oxyde gebildet haben.

Ähnlichen Ansichten hinsichtlich gewisser, seither als „basische Zirkoniumsalze“ bezeichneter amorpher Produkte hatte ich bereits in meiner älteren Arbeit über das kolloidale Zirkoniumoxyd präzisen Ausdruck gegeben;<sup>2</sup> die von O. HAUSER<sup>3</sup> nachher veröffentlichten Ausführungen „über die Einwirkung von Zirkoniumhydroxyd auf Zirkoniumsulfatlösung und deren angebliches Salz  $ZrO \cdot SO_4$ “, welche zu dem Schlusse gelangen, daß „hierbei keine einheitlichen Substanzen entstehen, sondern daß das Zirkoniumoxydhydrogel in den Solzustand übergeführt werde“, sagen dasselbe, was in meinen früher über diesen Gegenstand veröffentlichten Ausführungen enthalten war. A. ROSENHEIM und P. FRANK,<sup>4</sup> welche neuerdings basische Salze des Zirkoniums krystallisiert erhalten haben und durch die Analyse definieren konnten, machen mir jedoch den Vorwurf, mit meiner Ansicht, die bis dahin in der Literatur beschriebenen basischen Nitrate seien unbestimmt zusammengesetzte, der Hauptsache nach aus kolloidalem Zirkoniumoxyd bestehende Substanzen, weit über das Ziel geschossen zu sein. Hierzu sei bemerkt, daß meine Ausführungen die in der Literatur beschriebenen amorphen und gummiartigen „basischen Nitrate“ von PAYKULL<sup>5</sup> und HERMANN<sup>6</sup> betrafen,

<sup>1</sup> *Chem. Ztg.* 21 (1907), 1119.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 52, (1907), 323.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 208.

<sup>4</sup> *Ber.* 40 (1907), 809.

<sup>5</sup> *Jahresbericht* 1873, 263; *Ber.* 12 (1879), 1719.

<sup>6</sup> *Journ. prakt. Chem.* 31 (1884), 81.



die ihrer Herstellung und ihren Eigenschaften gemäß zweifellos inkonstant zusammengesetzte kolloidale Produkte der hydrolytischen Spaltung des Zirkonylnitrats sind. Wenn es nachher gelungen ist und weiterhin noch gelingen wird, krystallisierte basische Nitrate des Zirkoniums zu erhalten, so liegt natürlich kein Grund vor, diese Stoffe selbst als definierte, krystalloide Verbindungen anzusehen, wenngleich auch ihre wässerigen Lösungen alsbald durch Hydrolyse kolloidal gelöstes Zirkoniumoxyd bilden.

Im allgemeinen scheinen die vorliegenden Untersuchungen mit der neuerdings vielfach geprüften Frage zusammenzuhängen, ob die kolloidalen Lösungen ihre Entstehung und spezifische Beschaffenheit nur physikalischen oder auch chemischen Veränderungen der Materie verdanken und es ist beabsichtigt, im Hinblick hierauf diese Arbeiten fortzusetzen.

*Fürstenwalde, Januar 1908.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1908.

## Die Oxyde des Iridiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und W. WITZMANN.<sup>1</sup>

Mit 3 Figuren im Text.

Zur Definition der Sauerstoffdrucke gelegentlich des Studiums der Dissoziation von Iridiumdioxyd war Kenntniss der Eigenschaften, insbesondere der Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen des Iridiums notwendig. Bekannt sind Verbindungen folgender Oxydationsstufen: des Oxyduls  $\text{IrO}$ , des Sesquioxyds  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ , des Dioxyds  $\text{IrO}_2$  und des Trioxyds  $\text{IrO}_3$ . Das Oxydul selbst ist noch garnicht, das Trioxyd nicht rein, nur als sogenanntes „saures Iridat“ erhalten und kaum untersucht worden, während das Sesquioxyd wenigstens als Hydrat zwar schon dargestellt, in seinen Eigenschaften aber ungenügend charakterisiert ist. Eingehender allein ist das Dioxyd<sup>2</sup> untersucht worden. Daher soll mit ihm begonnen, darauf das Sesquioxyd und Oxydul, schliesslich das Trioxyd behandelt werden. Die Frage, ob dieses Trioxyd, bzw. ein analoges des Platins, beim Schwefeltrioxyd-Kontaktprozess eine Rolle spielt, nachdem das Iridiumdioxyd als unwirksam dabei erkannt worden war,<sup>3</sup> sollte durch Erforschung seiner Eigenschaften entschieden werden.

Die interessanten Farbenerscheinungen bei der Darstellung der Oxyde auf nassem Wege, die alle Farben des Regenbogens durchlaufen, und denen das Element seinen Namen verdankt, sind in ihrem Wesen so gut wie unbekannt; und da sie zum Teil zur Vermutung neuer Oxydationsstufen Veranlassung gegeben hatten, so mussten auch sie in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

<sup>1</sup> Geschichtliches und experimentelle Einzelheiten bei W. WITZMANN, Dissert., Karlsruhe 1907.

<sup>2</sup> CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* **80** (1860), 302.

<sup>3</sup> L. WÖHLER, FOSS u. PLÜDDemann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3538.

## I. Iridiumdioxyd.

Als gewöhnliches Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dioxyds diente das Natriumiridiumchlorid, das wir durch Aufschließen des metallischen Iridiums<sup>1</sup> im Chlorstrom nach der F. WÖHLERSchen Methode<sup>2</sup> herstellten. In einem Glasrohr wurde das mit dem gleichen Gewicht Kochsalz verriebene Metallpulver bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Unter gelindem Erglühen der Masse ging alsbald die Reaktion von statten, ohne daß wir ein Schmelzen, das F. WÖHLER vermieden wissen will, für nachteilig fanden. Nach zweimaligem Behandeln im Chlorstrom war in der Regel das Metall bis auf einen geringen Rest in lösliches Salz übergeführt.

Vor dem CLAUSschen Verfahren,<sup>3</sup> das Iridium mit Kali und Salpeter aufzuschließen, das beim Iridiumtrioxyd behandelt werden soll, hat die WÖHLERSche Methode den Vorzug der Zeitersparnis und Billigkeit, da von der Salpeterschmelze die hierzu benutzten Silbertiegel stark angegriffen werden.

Zur Entfernung des Wassers für die Analyse wurde die Substanz in Kohlensäure geglüht; der Wassergehalt ergab sich direkt aus dem Gewichtsverlust vor und nach dem Glühen. Die Hygroskopizität des entwässerten Oxyds verlangt die Wägungen in einem Röhrchen mit eingeschliffenem Stopfen. Da das Oxyd sich erst oberhalb 800° zu zersetzen beginnt, ist es überflüssig, beim Glühen Kalilauge vorzulegen, wie das bei den Oxyden des Platins und Palladiums nötig ist. Durch Reduktion des Glührückstandes im Wasserstoffstrom, der zum Schluß durch luftfreie Kohlensäure verdrängt wurde, und Zurückwägung des metallischen Iridiums ergab sich der Sauerstoffgehalt. Etwa vorhandene Spuren Alkali wurden durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen.

Die Angabe des Sauerstoffgehaltes ist stets bezogen auf das Gewicht von metallischem Iridium und Sauerstoff, also auf trockenes, alkalifreies Oxyd, da sie hierdurch unabhängig wird von nebensächlichem Wasser- und Alkaligehalt.

<sup>1</sup> Die Firma W. C. Heraeus in Hanau überliefs uns die für solche Versuche notwendige größere Menge reinen Iridiums in ihrer bekannten Liberalität zur Benutzung und wir schulden ihr dafür viel Dank.

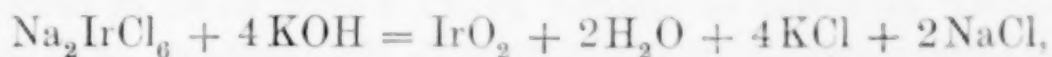
<sup>2</sup> BERZELIUS, Lehrbuch II, S. 436 (1844).

<sup>3</sup> Beiträge zur Chemie der Platinmetalle (Festschrift), Dorpat 1854, S. 6 und 7.

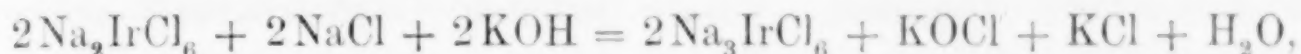


### Darstellungsmethoden.

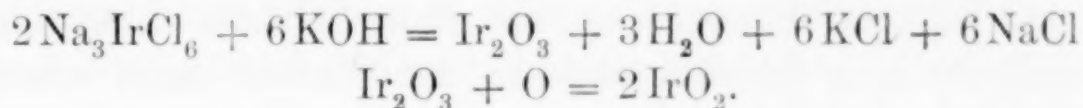
1. Zur Herstellung des Dioxyds bedienen wir uns meist des schon von CLAUS<sup>1</sup> angegebenen Verfahrens, eine Iridiumchloridlösung, am zweckmäßigsten das Natriumdoppelsalz  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ , mit Alkali längere Zeit zu erhitzen. Die hierbei stattfindende Reaktion folgt nicht der einfachen Gleichung:



sondern es findet durch das Alkali zunächst eine Reduktion des Tetrachlorids zu Sesquichlorid statt:



aus dem dann mit Alkali unter Hilfe des Luftsauerstoffes das Dioxyd durch Oxydation entsteht:



Fügt man zu einer konzentrierten heißen Lösung von Natriumiridiumchlorid Kaliumhydroxyd, so fällt sogleich ein Teil des Iridiums als schwarzes Sesquioxhydhydrat aus, während die größte Menge farblos gelöst bleibt, ähnlich dem Vorgang der Fällung von Natriumplatinchlorid,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$ , durch überschüssige Natronlauge, wobei gleicherweise schwarzes Platinoxhydul ausfällt, der größte Teil aber wenig gefärbt in Lösung bleibt.<sup>2</sup> Dieses, sei es kolloidal, sei es als Iridit in Lösung befindliche Sesquioxhyd scheidet sich in dem Maße aus, als die Oxydation zu Dioxyd durch den Luftsauerstoff statthat, ein Vorgang, der durch die immer intensiver werdende Blaufärbung der Flüssigkeit verfolgbar ist. Um nun die Fällung zu beschleunigen, und auch das zu Anfang abgeschiedene Sesquioxhyd, das in alkalischer Lösung höchst unbeständig ist, schneller zu oxydieren, leitet man unter Erwärmen Sauerstoff durch die Flüssigkeit. Nach beendeter Oxydation ist der größte Teil des Dioxyds niedergeschlagen; immerhin befinden sich noch erhebliche Mengen in Lösung, teils als Alkaliverbindung, teils kolloidal, in welcher letzterer Form sich das Dioxyd zuerst in der Lösung bildet. Um dieses auszufällen, wurde so lange Kohlensäure in die erhitzte alkalische Flüssigkeit geleitet, bis die tiefblaue Färbung einer lichten Tönung Platz gemacht. Der so gewonnene Niederschlag enthält jedoch noch erhebliche Mengen

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 39 (1846), 104.

<sup>2</sup> L. WÖHLER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 459.

Chlor und Alkali, die, wie schon CLAUS<sup>1</sup> und BERZELIUS<sup>2</sup> erwähnen, auch durch das sorgfältigste Auswaschen mit Wasser nicht zu entfernen sind. Dies kann jedoch ziemlich vollständig geschehen, wie wir fanden, wenn man das Oxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Natronlauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure auskocht. Da das frisch gefällte Oxyd aber bei dieser Behandlungsweise wieder kolloidal in Lösung gehen würde, so ist es erforderlich, dasselbe vorher bei 400° oder höher in Kohlensäure oder Stickstoff zu trocknen; denn das alkalihaltige Dioxyd nimmt in Luft schon bei Wasserbadtemperatur Sauerstoff auf, indem es teilweise in Iridiumtrioxyd übergeht. Dieser leichten Oxydierbarkeit ist es zuzuschreiben, daß in der Regel die Analyse einen etwas höheren Sauerstoffgehalt als den theoretischen Wert von 14.22% ergibt. Wird das Oxyd vor dem Auswaschen nicht hoch genug erhitzt, so nimmt es bei der Behandlung mit Schwefelsäure kleine Mengen davon auf, die sich durch Auskochen mit Wasser kaum wieder entfernen lassen.

Mehrere nach dieser Methode hergestellte Präparate ergaben bei der Analyse:

1. 14.36% O<sub>2</sub> mit 0.15% Na<sub>2</sub>O;
2. 14.50% O<sub>2</sub> mit 0.3% Na<sub>2</sub>O;
3. 14.14% O<sub>2</sub> mit 0.45% Na<sub>2</sub>O

berechnet für IrO<sub>2</sub>: 14.22% O<sub>2</sub>.

Chlor war in diesen Oxyden beim Schmelzen mit Soda nicht mehr nachzuweisen.

Iridiumsalmiak ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Dioxyd nicht geeignet, da das Iridiumoxyd Neigung zeigt, Aminverbindungen zu bilden. Produkte, die daraus gewonnen waren, zeigten daher beim Glühen in Kohlensäure eine lebhaftere Stickstoffentwicklung, während dementsprechend der Sauerstoffgehalt ein zu geringer war. Infolge oberflächlicher Reduktion nahmen solche Oxyde beim Glühen in Kohlensäure einen sehr schönen Metallglanz an.

2. Wenn man das Durchleiten von Sauerstoff durch die kochende Fällung unterläßt, so läuft man Gefahr, ein noch durch Sesquioxyd verunreinigtes Produkt zu erhalten. Das ist nun zwar nicht der Fall nach der Methode von GEISENHEIMER.<sup>3</sup> Sie beruht

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* **32** (1844), 488 und **39** (1846), 104.

<sup>2</sup> *Berzelius Jahresber.* **25** (1846), 212.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **110** (1890), 855—857.



darauf, daß man Iridiummetall mit Kali und Salpeter schmilzt und den blauen, wässerigen Auszug der entstandenen Schmelze mit Chlorammonium versetzt. Allein man erhält hierbei ebenfalls kein ganz alkalifreies Produkt. Dazu macht die geringe Ausbeute, die sich nur auf Bruchteile eines Grammes bei jeder Schmelze beläuft, dieses Verfahren höchstens für die Herstellung kleiner Mengen geeignet.

3. Ein anderes von GEISENHEIMER<sup>1</sup> angegebenes Verfahren, wonach man den festen Rückstand, welcher beim Ausziehen der Salpeterschmelze unlöslich bleibt und von CLAUS als saures Iridat des Iridiumtrioxyds angesprochen wird, mehrere Stunden lang mit Ammoniumchloridlösung kocht, liefert stets ein Produkt mit weniger als 14.22% Sauerstoff, den theoretischen Gehalt des Dioxyds. Dieser Mindergehalt ist auf eine Reduktion des Oxyds durch eine Ammoniakverbindung beim Glühen in Kohlensäure zurückzuführen, die sich durch lebhafte Stickstoffentwicklung kundgibt. Wurde daher das Produkt bis zum Verschwinden der Chlorreaktion nur mit Wasser ausgekocht, so ergab die Analyse nach dem Glühen in Kohlensäure nur noch 5.88% O<sub>2</sub>. Wurde es dagegen mit Natronlauge gekocht und darauffolgend mit Schwefelsäure behandelt, so erhielt man 13.4% und 13.32% O<sub>2</sub> (berechnet 14.22%).

Es handelt sich hier also nicht um mechanisch anhaftendes Ammoniumchlorid, sondern um Aminverbindungen, die sich beim längeren Erhitzen des Oxyds mit ammoniakhaltigen Lösungen bilden und durch Kochen mit Alkalien nur schwer zersetzt werden.

#### Farbenerscheinungen bei der Herstellung des Dioxyds.

Wie bekannt, ist die Fällung des Dioxyds aus einer Lösung von Natriumiridiumchlorid von einem regen Farbenwechsel begleitet. Nach VAUQUELIN<sup>2</sup> geht die rotbraune Farbe in ein helles Gelb über, die Mischung wird darauf farblos wie Wasser, dann violett und endlich blau. Da er in konzentrierter Lösung arbeitete, entging ihm der Farbumschlag von rotbraun in grün, eine Folge der reduzierenden Wirkung der Alkalien auf das intensiv gefärbte IrCl<sub>6</sub>", das dabei in das nur schwach tingierende Sesquichlorid übergeht. Dieser Vorgang erfuhr seine Deutung durch CLAUS,<sup>3</sup> dem

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> *Ann. Chim.* 90 (1814), 265 und 89 (1814), 230.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 39 (1846), 105. 106 u. 80 (1860), 298 Anm.



ferner der Nachweis gelang, das in der wasserhellen Lösung eine Verbindung des Sesquioxys mit Alkali vorliegt, während die vorherige gelbe Farbe nur durch Schwächung des Grüns infolge fortschreitender Umwandlung des Sesquichlorids in Oxyd hervorgerufen ist.

Eine Erklärung für die im weiteren Verlaufe auftretende schöne violette Färbung ist bisher noch nicht gegeben worden. Es gelang uns nachzuweisen, das sie eine kolloidale Lösung des Iridiumdioxys darstellt, das in dieser feinverteilten Form aus der farblosen Iridiumsesquioxidlösung in dem Masse entsteht, als deren Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt. Das hier ein Oxydationsvorgang statthat, geht daraus hervor, das die Flüssigkeit stets zunächst an der Oberfläche, also an der Berührungstelle mit Sauerstoff die violette Farbe annimmt. In besonders anschaulicher Weise zeigt dies ein Reagenzglasversuch, bei dem frisch gefälltes, grünes Sesquioxyd mit verdünnter Kalilauge erhitzt und dann sich selbst überlassen wird. Nach einiger Zeit beginnt dann die Flüssigkeit sich allmählich von oben nach unten schön violett zu färben. Während die in heifser Lösung gebildete violette Farbe ziemlich schnell in blau übergeht, erhält man sie in vollkommen beständiger Form, wenn man die kalte verdünnte Lösung irgend einer Chlorverbindung des Iridiums, mit Kalilauge versetzt, sich selbst überläßt. Ohne die oben beschriebene anfängliche Abscheidung von schwarzem Sesquioxyd in der Hitze geht die Umsetzung hier nur ganz allmählich vor sich. Die violette Lösung behält als Endprodukt ihre Farbe wochenlang unverändert, während unter Schwächung der Farbtiefe allmählich schön violette Flocken sich am Boden des Gefäßes absetzen, die weder beim Kochen noch beim Behandeln mit Sauerstoff blau werden. Es liegt hier also eine violette Modifikation des Dioxys vor. Das langsame Ausflocken läßt auf kolloide Natur der Lösung schließen, eine Annahme, die durch eine Untersuchung im Ultramikroskop sich bestätigte.

Dieser Befund erklärt nun auch in befriedigender Weise eine sonst schwer verständliche Erscheinung, nämlich den oben erwähnten Farbumschlag von violett in blau. Dieser ist hiernach auf eine durch die Hitze beschleunigte Annäherung der kolloiden Teilchen zurückzuführen, analog der von KIRCHNER und ZSIGMONDY<sup>1</sup> ge-

<sup>1</sup> *Ann. d. Phys.* [4] 15 (1904), 573. — ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 113.

machten Beobachtung, wonach die kolloidalen roten Goldlösungen beim Versetzen mit einem Elektrolyten blau werden.

Das Verhalten der violetten Lösung läßt erwarten, daß die für das Iridium charakteristische blaue alkalische Lösung in gleicher Weise die Kriterien des kolloiden Zustandes aufweist, als deren wichtigste das Verhalten im Ultramikroskop, das Fehlen des Diffusionsvermögens, die elektrische Konvektion (Kataphorese) und die Erscheinungen der Präzipitation (Gelbildung) zu nennen sind. Für die folgenden Untersuchungen über diese Eigenschaften wurden Flüssigkeiten verschiedenen Ursprunges verwandt; einerseits die blaue Lösung, die das Endprodukt der Einwirkung von Alkali auf eine Iridiumchloridlösung darstellt, andererseits eine solche, die beim Behandeln der Iridium-Kalisalpeterschmelze mit Wasser resultiert. Beide zeigten ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten.

Im Ultramikroskop ließ sich eine deutliche Abbeugung des Lichtes feststellen, wenn die Erscheinung, jedenfalls eine Folge der dunkleren Färbung, auch nicht derart ausgeprägt war wie bei der violetten Lösung.

Um das Verhalten der Lösung gegenüber kolloiden Membranen bei der Dialyse zu untersuchen, wurde sie in einen Schlauch aus Pergamentpapier gefüllt, der in einen Trog mit oft erneuertem destillierten Wasser eintauchte. Nach 24 Stunden waren alle verunreinigenden Krystalloide wie Kaliumhydroxyd und Salpeter entfernt, während das Iridiumdioxyd kolloidal gelöst in der Membran zurückblieb. Unmittelbar nach Beginn der Dialyse allerdings diffundierte wenig Iridium aus der alkalischen Lösung farblos nach außen, wo es sich alsbald blau färbte, wahrscheinlich als kleine Menge einer Kaliumverbindung des Dioxyds, beim Kochen mit Alkali entstanden, die bei der Verdünnung hydrolytische Spaltung erfuhr. Nach Erneuerung der Außenflüssigkeit blieb sie jedoch nach drei Tagen vollständig wasserhell.



Fig. 1.

Zur Prüfung der Kataphorese der blauen Lösung diente ein doppelt gebogenes Glasrohr von  $1\frac{1}{2}$  cm Durchmesser, s. Fig. 1. In dem längeren, steilen Schenkel *a* befand sich die blaue Lösung, unten scharf abgegrenzt von der stark verdünnten Natronlauge, die den übrigen Teil des Gefäßes erfüllte. Schon kurze Zeit nach Beginn des Versuches machte sich eine deutliche Verschiebung der

blauen Zone nach *b* hin bemerkbar und betrug nach 30 Minuten bereits 6 cm. Unabhängig von dieser Bewegung der Gesamtlösung wanderten einzelne Teilchen des Kolloids für sich zur Anode *b*, wo sie ausgeflockt wurden und sich moosartig an der Platinelektrode niederschlugen. Während nun die Lösung in dem steilen kathodischen Schenkel immer verdünnter wurde und schliesslich eine rötliche Färbung annahm, zeigte der der Anode zugekehrte Teil noch die dunkelblaue Farbe der ursprünglichen Lösung, ein deutlicher Beweis, dass eine Konzentrationsverschiebung und Wanderung der kolloiden Teilchen von der Kathode zur Anode stattgefunden hatte, dass also die Teilchen negativ waren. Das an der Anode flockenartig niedergeschlagene zum Teil wieder abgefallene, schwarze Oxyd entwickelte mit Salzsäure kein Chlor, war also Iridiumdioxyd, nicht etwa Trioxyd.

Wie zu erwarten ist, lässt sich das negative kolloidale Iridiumdioxyd durch positives kolloidales Aluminium- und Eisenhydroxyd fällen, ebenso auch durch Bariumchlorid. Die durch Dialyse gereinigte Lösung zeigte sich überaus empfindlich gegen fremde Einflüsse. Leitungswasser, als Diffusionsflüssigkeit angewandt, hatte Präzipitation im Dialysator zur Folge. Zuweilen trat diese selbst ohne erkennbaren äusseren Grund auch mit destilliertem Wasser schon nach einigem Stehen ein.

Die nicht durch Dialyse gereinigte Lösung besaß infolge der Schutzwirkung des Alkalis grössere Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolyte. Während Chlorkalium und Salpeter nur eine langsame Zersetzung zu bewirken vermochten, hatte eine Herabsetzung des Alkaligehaltes, wie er durch den Zusatz von Chlorammonium oder Kohlendioxyd, ja bereits durch starkes Verdünnen der Lösung erreicht wird, eine sofortige Ausflockung zur Folge. Schon von CLAUS<sup>1</sup> ist der hindernde Einfluss von viel Salpeter auf das Entstehen der blauen Lösung bei den Schmelzen beobachtet worden. Freilich sieht er nach dem Stand damaliger Kenntnis die Ursache in der Unlöslichkeit von „basischem Iridat“ in salpeterhaltiger Lösung, während wir diesen Umstand auf die pektisierende Wirkung des Salpeters, dann aber auch auf den Mangel an Alkali zurückführen, dessen günstiger Einfluss auf die Peptisation kolloider Oxyde bekannt ist.

In reinem Wasser geht das ausgeflockte Dioxyd mit blauer

<sup>1</sup> Festschrift, Dorpat 1854, S. 27.



Farbe wieder kolloidal in Lösung, was beim Auswaschen des Niederschlages wohl zu beachten ist, kann jedoch durch geringen Zusatz eines Elektrolyten wieder zur Fällung gebracht werden.

Die lange Zeit rätselhafte Erscheinung, daß sich das Dioxyd in Salzsäure mit blauer Farbe löst, die beim Erhitzen in grün übergeht, um erst zuletzt zu braunrotem  $\text{IrCl}_6$  zu werden, hatte CLAUS<sup>1</sup> dahin gedeutet, daß in der blauen salzsauern Flüssigkeit eine „Lösung des Dioxyds in Salzsäure“ als solches vorhanden ist. Es führte ihn zu diesem Schluß das analoge Verhalten der Lösung des Rhodiumsesquioxys in Salzsäure, die anfänglich gelb wie die Oxydfarbe ist und erst beim Konzentrieren die rosenrote Farbe des Sesquichlorids erhält. Die Untersuchung des Geschmacks dieser beiden Lösungen machte ihm eine verschiedene chemische Natur derselben wahrscheinlich.

Die Annahme einer Lösung von unverändertem Oxyd in Salzsäure unter Ausschuß der Salzbildung ist den Anschauungen damaliger Zeit weit voraus und zeigt, daß CLAUS die Erscheinungen kolloidaler Lösungen schon kannte oder wohl besser sie vorausahnte.

Uns gelang es nun, den direkten Nachweis für die kolloidale Natur auch dieser blauen salzsauren Lösung zu erbringen, indem wir sie der Dialyse unterwarfen. Wie die alkalische Lösung zeigte auch sie keine Spur von Diffusionsvermögen, blieb nach Entfernung der Säure gelöst und flockte mit Salzen wieder blau aus. Es ist dies übrigens ein Weg, um zu vollständig alkalifreiem Dioxyd zu gelangen, das sich nach den anderen Darstellungsmethoden kaum erhalten läßt.

Wie schon erwähnt, geht die blaue Färbung der salzsauren Lösung infolge allmählicher Änderung ihrer chemischen Natur beim Erwärmen in chromgrün, dunkelgrün und schließlich in rotbraun, die Farbe des komplexen  $\text{IrCl}_6$ -Ions über. Genau so verhält sich das violette Oxyd, welches jedoch beim Lösen in Salzsäure zunächst für kurze Zeit prachtvoll blau, dann aber ebenfalls schön chromgrün wird. Das Grün stellt also eine Mischfarbe des blauen Dioxyds und des in verdünnter Lösung gelben Natriumiridiumchlorids dar. Die kolloide Natur dieser grünen Lösung wurde im Ultramikroskop sehr deutlich nachgewiesen.

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 39 (1846), 101 und 80 (1860), 300.

Eigenschaften des Iridiumdioxyds.<sup>1</sup>

Farbe. Die Abhängigkeit der Farbe von dem Hydratwassergehalt ist eine allgemeine Erscheinung bei den Oxyden der Platinmetalle. In der Regel wird eine um so hellere Farbennuance erzielt, je verdünnter die Lösungen sind, in denen die Fällung vorgenommen wird. Mit zunehmender Konzentration und Temperatur nähert sich die Farbe dem Schwarz. Dunkelfärbung tritt auch beim Erhitzen der frisch gefällten hellen Oxyde infolge Wasserverlustes ein, ja bloßes Lagern an der Luft genügt schon, um der Farbe einen dunkleren Ton zu verleihen.

Eingehende Studien in dieser Hinsicht sind von L. WÖHLER<sup>2</sup> an den Oxyden des Platins und Palladiums gemacht worden. Auch das Iridium zeigt die eben beschriebenen Erscheinungen in charakteristischer Weise. CLAUS<sup>3</sup> erwähnt, daß er bei der Darstellung des Dioxyds „Farbennuancen von Schwarz ins Indigoblaue bis zum Lichtblauen“ erhalten habe unter Umständen, die noch nicht genügend bestimmt werden konnten. Es war ihm jedoch schon aufgefallen, daß das Dioxyd um so dunkler zu sein pflegte, je konzentrierter die Iridiumlösung war. In der Tat, während man aus einer konzentrierten Natriumiridiumchloridlösung durch Kochen mit Alkali ein dunkelblaues, meist schwarzes Produkt erhält, pflegen die aus kolloidalen Lösungen in der Kälte ausflockenden Oxyde alle Nuancen vom lichten Marineblau bis indigoblau aufzuweisen. Selbst ein Dioxyd von schmutzigweißer Farbe ist bei der Dialyse einer stark alkalischen Dioxydlösung von uns beobachtet, die infolge hydrolytischer Spaltung des diffundierenden Iridates das Oxyd abscheidet. Schon erwähnt wurde ferner, daß unter gewissen Bedingungen ein Dioxyd von violetter Farbe ausflockt, das beim Trocknen an der Luft blau wird. Vollständig wasserfreies Oxyd ist schwarz, bisweilen mit blauem Schimmer, ebenso wie das sich bei der Oxydation des metallischen Iridiums bildende Dioxyd.

Wassergehalt. Ein Produkt hatte nach dem Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator, wo es schon vollständig schwarz erschien,

<sup>1</sup> Über die Sauerstoffdrucke des Iridiumdioxyds bei seiner Dissoziation (zwischen 800 und 1100°) unter Bildung fester Lösungen und über die Untersuchung der Zerfallsstufen siehe bei L. WÖHLER u. WITZMANN, *Z. f. Elektrochem.* 14 (1908).

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 436. 437; 46 (1905), 330. 339.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 32 (1844), 488.

noch 14.42% Wasser, ungefähr 2 Molekülen Hydratwasser (13.7%) entsprechend. Beim Erwärmen im Kohlensäurestrom auf 200° gab es etwas mehr als 1 Mol Wasser ab und enthielt noch 5.94%. Analog dem Verhalten des Platindioxyds zeigte nun das letzte Mol eine auffallend geringe Wassertension. So waren nach dem Erhitzen bei 300° noch 2.56%, bei 400° noch 1.22%, bei 500° immer noch 0.63% Wasser vorhanden. Die letzten Spuren wurden erst bei 760° abgegeben. Das Erhitzen erfolgte jeweils bis zur Konstanz, doch war eine merkliche Wasserabgabe stets bereits nach 1/2stündigem Trocknen beendet. Sein Verhalten ist daher das einer Absorptionsverbindung.

**Löslichkeit.** Über die Löslichkeit des Iridiumdioxyds in Säuren hat bereits VAUQUELIN<sup>1</sup> Versuche angestellt. Er findet, daß es sich in Salpetersäure beim Erwärmen mit blauer Farbe löst, die dann nach langem Kochen in Violett übergeht; konzentrierte Schwefelsäure vermag es erst nach Wasserzusatz und beim Erwärmen aufzulösen. Nach CLAUS<sup>2</sup> dagegen ist es in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich, in Salzsäure in feuchtem Zustand leichter löslich als in trockenem. BOISBAUDRANS<sup>3</sup> Oxyd soll sich in verdünnter Schwefelsäure auflösen, jedoch nicht mehr vollständig, wenn es getrocknet oder auch nur in Lösung gekocht war. GEISENHEIMER<sup>4</sup> dagegen findet wieder, daß das Dioxyd von allen verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure angegriffen wird. Diese widersprechenden Angaben führt LEIDIE<sup>5</sup> auf die verschiedene Darstellungsart der Oxyde zurück.

Wenn damit die Annahme wesentlich verschiedener Modifikationen verknüpft sein soll, so sei demgegenüber in Übereinstimmung mit den Befunden von L. WÖHLER<sup>6</sup> an den Oxyden des Platins und Palladiums darauf hingewiesen, daß diese merkwürdigen Löslichkeitsverhältnisse leicht auf die Alterungserscheinungen zurückgeführt werden können, die alle amphoteren Oxyde mehr oder minder zeigen. Sie stehen im Zusammenhang mit dem Wassergehalt, wie die folgenden Versuche zeigen.

Das wenig saure Iridiumdioxyd ist ebenso wie das Platin-

<sup>1</sup> *Ann. Chim.* [1] **90** (1814), 260.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 105 u. **32** (1844), 488.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **96** (1883), 1406, 1551.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* **110** (1890), 857.

<sup>5</sup> *Encyclopédie Chim.* I. c. S. 201.

<sup>6</sup> *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 438, 459 u. **46** (1905), 333, 342.



oxydul selbst in frisch gefälltem, feuchtem Zustand in verdünnten Alkalien überhaupt nicht, in konzentrierten nur beim Kochen spurenweise löslich. Deutlicher ist der durch den Verlust an Oberflächenenergie bedingte Einfluß des Alterns den Säuren gegenüber. Während Salpetersäure und Schwefelsäure nur das frisch gefällte Oxyd zu „lösen“ vermögen, haben sie schon auf das im Exsiccator getrocknete Hydrat mit 2 Molekülen Wasser keine Wirkung mehr. Ein wirkliches Lösungsvermögen kommt allein der Salzsäure zu infolge des größeren Energiegewinnes beim Bilden der komplexen rotbraunen Iridiumchlorwasserstoffsäure. Verdünnte Salzsäure „löst“ das exsiccatorrockene Dioxyd in der Hitze schnell mit blauer Farbe auf, während das bei 100° getrocknete Oxyd in konzentrierter Salzsäure noch langsam braunrot in Lösung geht, noch höher getrocknetes Oxyd dagegen vollständig unlöslich ist.

In der folgenden Tabelle sind diese Verhältnisse kurz zusammengestellt.

$\text{IrO}_2$	$\frac{2}{n} \text{KOH}$	$\frac{1}{n} \text{KOH}$	$\frac{2}{n} \text{H}_2\text{SO}_4$	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\frac{2}{n} \text{HNO}_3$	konz. $\text{HNO}_3$	3 Tle. konz. $\text{HCl}$ 1 Teil konz. $\text{HNO}_3$	$\frac{2}{n} \text{HCl}$	konz. $\text{HCl}$
frisch gefällt	unlöslich	nur beim Kochen spurenw. blau	kalt nicht — heifs langsam blau	leicht löslich blau	kalt langsam, heifs schnell blau	kalt langsam blau — heifs schnell violett	rotbraun	kalt langsam, heifs schnell blau	kalt blau, heifs rotbraun
Exsiccator trocken	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	langsam rotbraun	heifs blau	kalt langsam blau — heifs schnell rotbraun
bei 100° getrockn.	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	langsam rotbraun	unlöslich	kalt nicht, heifs langsam braunrot

## II. Iridiums sesquioxyd.

CLAUS<sup>1</sup> fällt das Sesquioxydhydrat nach Zusatz von etwas Alkohol aus einer Lösung von Sesquichlorid mit Kali als schwarzes, mit wenig Kaliumhydroxyd in der Kälte als gelbgrünes Oxyd. Er

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 39 (1846), 103 u. 80 (1860), 298. 301.

betont indessen die Schwierigkeiten der Reindarstellung, „da es unmöglich sei, das unter Sauerstoffabsorption in das blaue Dioxyd übergehende Hydrat unverändert auf einem Filter zu sammeln und gehörig auzuwaschen, um es für die Analyse vorzubereiten; von Chlor und Alkali könne es nicht völlig befreit werden“. Er empfiehlt daher, es auf trockenem Wege durch gelindes Erwärmen eines Sesquioxyddoppelsalzes mit Pottasche im Kohlensäurestrom herzustellen, ohne über den Erfolg näher zu berichten. Aus jüngerer Zeit liegen keine Angaben über das Sesquioxyd vor.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Sesquioxyds diente das Natriumiridiumsesquichlorid  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , das nach einer von CLAUS<sup>1</sup> angegebenen bequemen Methode durch Reduktion des Natriumiridiumchlorids  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  mit Schwefelwasserstoff gewonnen wurde.

Die Analyse wurde wie beim Dioxyd ausgeführt.

Darstellung auf nassem Wege. Die Schwierigkeit, reines Sesquioxyd nach CLAUS durch Zusatz von Alkohol zu erhalten, wird dadurch noch vermehrt, daß in der Kälte gearbeitet werden muß, da wir in der Hitze in Übereinstimmung mit LEIDIE<sup>2</sup> Reduktion der Iridiumoxyde zu Metall feststellten. Aus demselben Grund ist das von LEIDIE vorgeschlagene Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre zu verwerfen.

Die Herstellung des Sesquioxyds aus einer Natriumiridiumsesquichloridlösung mit Alkalien wurde daher unter vollkommenem Luftausschluß durch Anwendung eines Kohlensäurestromes ausgeführt, der vorher zur Entfernung etwaiger Spuren Sauerstoff über drei glühende Kupferspiralen geleitet wurde. Ein in den Hals des Reaktionskolbens eingeschliffener Aufsatz gestattete unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure mit beliebigen Flüssigkeiten auszuwaschen. Ein Bunsenventil schloß den Apparat gegen Luft nach außen ab.

Der Gang der Darstellung gestaltete sich dermaßen, daß nach dem Einfüllen der Sesquichloridlösung, die zur Befreiung von der gelöst enthaltenen Luft zum Sieden erhitzt wurde, ein lebhafter Kohlensäurestrom das System durchstrich. Nach der vollständigen Verdrängung der Luft wurde durch den Trichteraufsatz die gut ausgekochte Kaliumhydroxydlösung eingelassen. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur des Ölbadcs wurde nun die Lösung zur Trockene verdampft. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, den Wasser-

<sup>1</sup> Festschrift, S. 74.

<sup>2</sup> Encyclopédie Chimique: Iridium, S. 198.

dampf durch eine an den Kolben anschließende gekühlte Vorlage (siehe Fig. 2) zu kondensieren, um das Bunsenventil nicht in seiner Wirkung zu beeinträchtigen. Durch darauffolgendes längeres Trocknen bei 200° wurde erreicht, daß sich das Oxyd beim Umfüllen an der Luft nicht höher oxydierte. Als dann wurde es in einem Schiffchen in Kohlensäure bis zur vollständigen Wasserabgabe auf Rotglut erhitzt, um die nun folgende Entfernung des nicht auswaschbaren Chlorids und Alkalis zu ermöglichen. Dies wurde durch Kochen

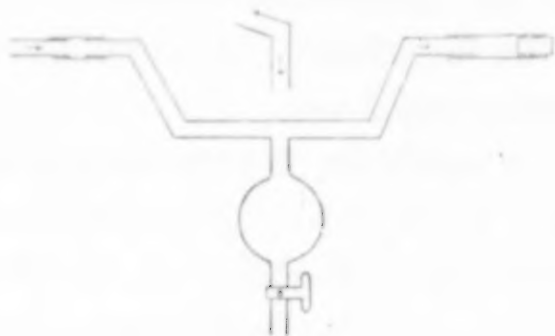


Fig. 2.

mit Soda und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt. War das Oxyd vorher nur auf 300° erwärmt, so nimmt es bei dieser Operation beträchtliche Mengen Schwefelsäure auf, die selbst durch längeres Auskochen mit Wasser nicht wieder entfernt werden können.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

11.07 % O<sub>2</sub> und 0.3 % Na<sub>2</sub>O,  
(berechnet: 11.06 % O<sub>2</sub>).

Ein anderes Sesquioxyd, das vor dem Auswaschen nur auf 300° erhitzt war, hatte durch Selbstoxydation Sauerstoff aufgenommen:

12.1 % O<sub>2</sub> und 0.75 % Na<sub>2</sub>O.

Als das anfangs bei 200° getrocknete Hydrat im Verbrennungsofen zwecks vollständiger Entfernung des Wassers erhitzt wurde, trat bei etwa 400° eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein, die nach einiger Zeit aufhörte. Der von uns festgestellten<sup>1</sup> Unbeständigkeit des wasserfreien Sesquioxyds bei den höheren Temperaturen entsprechend, ist diese Erscheinung auf die Umwandlung des Sesquioxyds in metallisches Iridium und Dioxyd zurückzuführen, die hier nicht glatt nach der Gleichung



erfolgt, sondern infolge zu schnellen Erwärmens mit wenig Sauerstoffentwicklung verbunden ist. Die Zersetzungsdrucke eines mit dieser Substanz ausgeführten Dissoziationsversuches zeigten demgemäß dieselben Werte wie mit geringen Mengen Sesquioxyd verunreinigtes Dioxyd.

Darstellung auf trockenem Wege. Danach stand zu erwarten, daß die von CLAUS<sup>2</sup> angegebene Herstellung des Sesquioxyds auf trockenem Wege durch gelindes Glühen eines Gemenges

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 14 (1908).

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. 39 (1846), 103.



von Kaliumiridiumsesquichlorid mit Pottasche im Kohlensäurestrom zu keinem befriedigenden Ergebnis führen würde. Dagegen ist es bei sehr vorsichtigem Erwärmen möglich, daß die Umwandlung des primär gebildeten Sesquioxys in Dioxyd und Metall sehr langsam und ohne Sauerstoffentwicklung vor sich geht, so daß ein Gemisch vom Sauerstoffgehalt des Sesquioxys entstehen kann.

11.07%  $O_2$  und 0.24%  $K_2O$  (berechnet 11.06%  $O_2$ ).

CLAUS<sup>1</sup> betont auch, daß man sehr vorsichtig bei schwacher Hitze arbeiten müsse, damit sich das Oxyd nicht reduzieren könne, und diese Angabe ist offenbar dem Umstand zuzuschreiben, daß seine Oxyde zuweilen weniger Sauerstoff enthielten, als dem Sesquioxid entspricht. In Übereinstimmung hiermit entstand auch bei unseren Versuchen zweimal eine Substanz mit ungenügendem Sauerstoffgehalt, obwohl der Boden des Platintiegels nur bis zur gelinden Rotglut erhitzt wurde.

1. 9.17%  $O_2$ , ( $K_2O$  nicht bestimmt)

2. 8.39%  $O_2$  und 0.18%  $K_2O$  (berechnet 11.06%  $O_2$ ).

Dies letzte Produkt, das vollkommen einheitlich erschien, zeigte Gleichgewichtsdrucke, die den bei der Zersetzung von Dioxyd in fester Lösung beobachteten entsprechen.

Da das Erhitzen der Mischung eines Sesquichlorid-doppelsalzes mit Pottasche demnach nur ein Gemenge von Dioxyd und Metall, im günstigsten Fall mit dem theoretischen Sauerstoffgehalt 11.06% liefert, so ist die Darstellung reinen Sesquioxys auf diesem Wege nicht möglich. Um letzteres wirklich zu erhalten, muß man sich also der Herstellungsweise auf nassem Wege bedienen. Da aber hierbei Erhitzen auf hohe Temperatur, wie es die Trocknung und Reinigung durch Auswaschen benötigt, vermieden werden muß, so wird eine Reindarstellung des wasserfreien Sesquioxys mit Schwierigkeiten verknüpft sein und ist bis jetzt jedenfalls noch nicht gelungen.

#### Eigenschaften.

Farbe und Wassergehalt. Hinsichtlich der Farbe des frisch gefällten und nicht ganz reinen Sesquioxidhydrats gelten ähnliche Verhältnisse wie beim Dioxyd. Erhitzt man eine Iridiumsesquichloridlösung an der Luft mit Soda oder Pottasche, so entsteht

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 39 (1846), 103.

kein Niederschlag, sie färbt sich vielmehr allmählich blau, indem durch Oxydation Dioxyd entsteht. Arbeitet man hingegen in verdünnter Lösung in einer Kohlensäure-Atmosphäre, so scheidet sich beim Erhitzen nach einiger Zeit Sesquioxyd mit der charakteristischen grünen Farbe ab, die je nach den Bedingungen von grün-weißser bis dunkelgrüner Nuance ist. Nach CLAUS<sup>1</sup> bildet sich ein ebenso gefärbter Niederschlag auch, wenn man eine verdünnte Iridiumlösung in einer bis oben gefüllten verschlossenen Flasche mit wenig Kaliumhydroxyd längere Zeit stehen läßt. Wie aber mit einem Karbonat oder verdünntem Ätzkali in der Regel ein grünes, so entsteht mit mehr Ätzkali gewöhnlich ein schwarzes Sesquioxydhydrat, sicher wenn man in der Hitze oder in konzentrierter Lösung arbeitet. In analoger Weise bedingt beim Rhodium<sup>2</sup> ein Alkalikarbonat ein gelbes, Ätzkali ein schwarzes Sesquioxyd. Die verschiedene Färbung, je nach der Konzentration der OH'-Ionen und damit der Geschwindigkeit, mit der sich das Oxyd bildet, wird auch hier auf verschiedenen Wassergehalt zurückzuführen sein. Dafür spricht der Umstand, daß eine verdünnte Ätzkalilösung auf die feste grüne Modifikation des Sesquioxyds nicht einzuwirken vermag, während sich dieselbe beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge schwarz färbt, und zwar um so schneller, je stärker die Konzentration derselben ist. Damit wächst auch die Geschwindigkeit der Oxydation der Substanz zu Dioxyd, ein Vorgang, den man durch den Übergang der schwarzen Farbe der Flüssigkeit, durch suspendiertes Sesquioxydhydrat bedingt, in blau verfolgen kann.

Während das Sesquioxyd in saurer Lösung, also als Chlorid, sehr beständig ist, im Gegensatz zum Tetrachlorid  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , das beim Erhitzen allmählich Chlor abgibt, stellt in alkalischer Lösung bei Luftzutritt das Dioxyd die beständigere Oxydationsstufe dar, ähnlich dem Verhalten des Manganchlorids in saurer bzw. des Mangandioxyds in alkalischer Lösung. Es bedeutet dies aber nur, daß die Oxyde sich beide aus Metall und Sauerstoff exoenergetisch bilden, während der Komplex des Tetrachlorids bei 100° endo- der des Trichlorids exoenergetisch aus seinen Zerfallsprodukten entsteht.

Bezüglich des Sauerstoffdruckes des Sesquioxydhydrats im Vergleich zu dem des wasserfreien Sesquioxyds zeigt sich die auffallende Erscheinung, daß der des Hydrats bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 298.

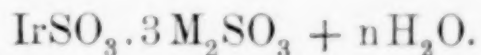
<sup>2</sup> CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 297

niedriger ist als der des Dioxyds, da jenes beständig ist, sich unter Luftausschluß in dieses nicht umwandelt, bei Rotglut dagegen das Sesquioxyd höheren Sauerstoffdruck besitzt als das Dioxyd und daher, wie erwähnt, in dieses und Metall zerfällt.

Bestimmungen des Hydratwassergehaltes bei den höheren Temperaturen wurden wegen der Unbeständigkeit und der Verunreinigung des Sesquioxyds nicht angestellt.

Löslichkeit. Die Versuche wurden mit frisch gefälltem grünen Sesquioxydhydrat vorgenommen. Wie schon erwähnt, löst verdünnte Kalilauge dasselbe nicht oder nur spurenweise. Verdünnte Schwefelsäure löst das Sesquioxyd kolloidal nur sehr langsam, vollständig erst nach Tagen mit olivengrüner Farbe. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es sofort rotgelb gelöst, wahrscheinlich zu Sulfat. Oxydierende Wirkung hat die Salpetersäure, indem sie, heiss in verdünntem, schon kalt in konzentriertem Zustande das Sesquioxyd schnell in blaues Dioxyd verwandelt und kolloidal durch Anätzen in Lösung bringt. Wie beim Dioxyd, so kommt auch beim Sesquioxyd nur der heissen oder konzentrierten Salzsäure ein Lösungsvermögen zum komplexen Salz zu. Verdünnt löst sie allmählich, schnell in der Hitze mit olivengrüner Farbe, die beim Konzentrieren in rotgelb übergeht. Dasselbe tritt schneller mit konzentrierter Salzsäure ein. Die olivengrüne Farbe stellt nur eine kolloidale Auflösung des Oxyds dar, während das Rotgelb dem komplexen Sesquichloridion  $\text{IrCl}_6'''$  eigen ist. Dafür spricht der Umstand, daß die olivengrüne Auflösung des Sesquioxyds in verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unverändert bleibt, während die Farbe beim Zusatz von Salzsäure zunächst heller wird und schliesslich in rotgelb übergeht, eine Erscheinung, die in analoger Weise beim Rhodium beobachtet wird.

Vom zweiwertigen Iridium ist bisher nicht mehr bekannt als die Existenz einiger Doppelsalze mit schwefligsauren Alkalien, die von CLAUS<sup>1</sup> und SEUBERT<sup>2</sup> untersucht worden sind, von dem allgemeinen Typ



Alle Versuche aber, das Iridiumchlorür in freiem Zustand darzustellen, sind bisher ohne Erfolg gewesen.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* **42** (1847), 354.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 1761.

<sup>3</sup> WITZMANN, Dissert., Karlsruhe 1907, S. 57.



Zur Darstellung des Iridiumoxyduls ist man also gezwungen, auf die roten schwefligsauren Doppelsalze zurückzugreifen. Behandelt man die Auflösung mit Kalilauge, so geht die rote Farbe ohne Abscheidung eines Niederschlages in hellgelb über, um bei längerem Kochen violett und schliesslich blau zu werden infolge Oxydation zu Dioxyd. Neutralisiert man aber die gelbe Lösung vorsichtig mit einer Säure, so fällt ein flockiger weifser Niederschlag aus, der, wie bereits von CLAUS<sup>1</sup> festgestellt und von uns bestätigt werden konnte, beträchtliche Mengen schwefliger Säure enthält, also nicht das gesuchte Oxydul, sondern ein saures, schwefligsaures Doppelsalz darstellt.

In einigen Handbüchern<sup>2</sup> findet sich die Angabe, dafs das Schmelzen der roten Krystalle mit Pottasche im Kohlensäurestrom zum Oxydul führe. Abgesehen von der Unbeständigkeit desselben bei hoher Temperatur, welche unsere oben erwähnten Ergebnisse der Dissoziationsspannung des Dioxyds gezeigt haben, tritt bei dieser Darstellungsweise infolge der Gegenwart der schwefligen Säure natürlich Reduktion zu Metall ein, wie vorauszusehen ist, und wie bei einem Versuche festgestellt werden konnte.

Das Iridiumoxydul scheint also derartig hohe Zersetzungsdrukke zu haben, dafs auch sein Hydrat nicht bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, ein Ergebnis, das aber um so weniger verwunderlich erscheint, da schon das Iridiumchlorür nur in Form eines Doppelsalzes erhalten werden kann.

### III. Iridiumtrioxyd.

Fast alles, was über das Iridiumtrioxyd bisher bekannt ist, danken wir den Arbeiten von CLAUS.<sup>3</sup> Das Gesamtergebnis seiner Untersuchung findet sich in folgendem Passus seiner Publikation: „Glüht man 1 Teil Iridium mit 5—6 Teilen Salpeter 2 Stunden hindurch in einem Silbertiegel, so erhält man eine schwarz-grüne Masse, die sich zum Teil in Wasser mit tief indigoblauer Farbe löst (basisch iridiumsaures Kali), während ein schwarzes krystallinisches Pulver zurückbleibt (saures iridiumsaures Kali). Dies Pulver ist nach dem Auswaschen vollkommen neutral und geschmacklos, entwickelt beim

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 42 (1847), 354.

<sup>2</sup> GMELIN-KRAUT III (6. Aufl.), S. 1291.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* 39 (1846), 101 und 85 (1862), 147. 158.

Übergießen mit Salzsäure viel Chlor und löst sich, wenngleich sehr langsam, mit indigoblauer, sehr intensiver Farbe vollkommen auf. Es besteht das Pulver aus:

61.79% Iridium  
11.89% Kali  
14.99% Sauerstoff  
11.33% Wasser.

BERZELIUS<sup>1</sup> macht die Beobachtung, daß Iridiumdioxyd mit einem Alkaligehalt von 4.27% einmal bei längerem Erhitzen bei 180° nach einer Mittelzahl von 3 Analysen 17.13% Sauerstoff (statt 14.22%) enthielt. Er zieht daraus den Schluß, daß sich Iridiumdioxyd in Verbindung mit einer Base höher oxydieren kann, vielleicht zu der Verbindung, die beim Schmelzen von Iridium mit Kali und Salpeter entsteht. Nach LEIDIÉ und QUENNESSEN<sup>2</sup> soll es beim Schmelzen von Iridium mit Natriumsuperoxyd entstehen. Die beiden Forscher geben nicht an, ob sie das entstehende Produkt analysiert haben, oder ob sie ihre Annahme nur auf das Entstehen der blauen Schmelzlösung gründen, die nach CLAUS als basisches Iridat der Stufe  $\text{IrO}_3$  galt.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß jedenfalls ein höheres Oxyd als Iridiumdioxyd besteht; dafür spricht auch die Chlorentwicklung beim Behandeln der Produkte mit Salzsäure. Was jedoch die quantitative Zusammensetzung des Oxyds anbelangt, so ist sogar zu bezweifeln, daß das Iridiumtrioxyd überhaupt schon mit dem theoretischen Sauerstoffgehalt dargestellt worden ist. Denn es existiert nur die erwähnte einzige Analyse von CLAUS, welche der stöchiometrischen Formel  $2\text{IrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  annähernd entspricht. CLAUS gibt indessen die Methode seiner Analyse nicht an, und an den Oxyden des Platins und Palladiums ist früher von L. WÖHLER<sup>3</sup> gezeigt worden, welchen Irrtümern man sich leicht aussetzt durch indirekte Sauerstoffbestimmung und fehlerhafte Berechnung. Bestärkt wird man nach unseren bisherigen Erfahrungen in der Vermutung eines gleichen Irrtums beim Iridiumtrioxyd durch die Bemerkung LEIDIÉS,<sup>4</sup> der selbst über die Oxyde des Iridiums gearbeitet hat:

<sup>1</sup> *Berzelius Jahresber.* 25 (1846), 212.

<sup>2</sup> *Bull. soc. chim.* 27 (1902), 179.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 436 und 46 (1905), 330.

<sup>4</sup> *Encyclopédie Chimique: Iridium*, S. 216.

„Jusqu'à présent l'existence d'un trioxyde d'iridium  $\text{IrO}_3$  reste douteuse.“

### Darstellung.

Analyse. Der bedeutende Alkaligehalt des Trioxyds bedingt es, zur Entfernung des Wassers die Substanz nicht, wie beim Dioxyd beschrieben, in Kohlensäure, sondern in sauerstofffreiem Stickstoff zu glühen. Beim Glühen in Wasserstoff, wie es zur Bestimmung

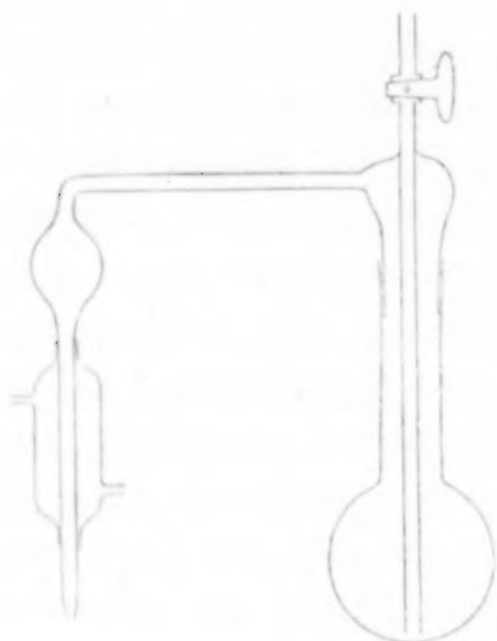


Fig. 3.

des Sauerstoffs geringer Tension erforderlich ist, muß der letztere aus der Menge des bei der Reduktion gebildeten Wassers berechnet werden, da das in der Substanz enthaltene Alkali sich bei der angewandten hohen Temperatur verflüchtigt und eine Differenzbestimmung ausschließt. Da das mittels der Kali-Salpeterschmelze im Silbertiegel hergestellte Trioxyd immer silberhaltig ist, so muß der Rückstand nach der Alkalibestimmung noch mit Salpetersäure ausgezogen werden.

Eine weit bequemere Methode, die zugleich weniger Zeit und Sorgfalt erfordert und der zahlreichen Fehlerquellen der indirekten Methode entbehrt, wurde in der Bestimmung des Trioxydsauerstoffes durch seine Oxydationswirkung gegen konzentrierte Salzsäure gefunden.

Das hierbei gebildete Chlor wird ähnlich der BUNSENSchen Braunsteinbestimmung in dem zu diesem Zweck konstruierten bequemen Apparat (s. Fig. 3)<sup>1</sup> entwickelt, in vorgelegtes Jodkalium eingeleitet und mit  $\frac{1}{100}$  normal Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Iridiumtrioxyd geht in Kaliumiridiumchlorid  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  über. Durch Reduktion dieser Lösung mit Hydrazinsulfat bestimmt man den Iridiumgehalt in sehr bequemer Weise, woraus sich die diesem entsprechende Menge Dioxydsauerstoff nach der Gleichung ergibt:

$$\text{Ir} : \text{IrO}_2 = \text{gefundenes Metall} : x.$$

<sup>1</sup> Einzelheiten der Ausführung siehe in WITZMANN'S Dissertation, S. 63. Der Apparat hat sich auch für die analoge Mangandioxydbestimmung im Braunstein sehr gut bewährt, da er das Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit und die Verflüchtigung von Jod verhindert.



In Verbindung mit dem jodometrisch festgestellten Trioxydsauerstoff hat man nun die Daten, die zur Berechnung des Verhältnisses von Iridium zu Sauerstoff erforderlich sind.

Zur Bestimmung des Alkaligehaltes dampft man die Iridiumchloridlösung, anstatt sie mit Hydrazinsulfat zu reduzieren, in einem zuvor gewogenen Platintiegel zur Trockene und glüht schwach in Wasserstoff, wobei sich metallisches Iridium und Chlorkalium bilden. Nach dem Wägen zieht man letzteres mit heißem Wasser aus. Eine abermalige Wägung ergibt dann sowohl das Gewicht des metallischen Iridiums als auch das des Chlorkaliums, aus dem man durch Umrechnung den Alkaligehalt findet.

Darstellungsmethoden. 1. Nach dem CLAUSschen Verfahren<sup>1</sup> wurde metallisches Iridium mit 2 Teilen Salpeter und 1—1½ Teilen Ätzkali 1½—2 Stunden im Silbertiegel auf starke Rotglut erhitzt. Im Interesse eines schnellen Aufschliefens ist es erforderlich, das Metall in möglichst fein gepulvertem Zustand anzuwenden. Die flüssige Schmelze gießt man auf ein blankes Kupferblech, worauf man sie nach dem Erkalten in einer Reibschale zerkleinert und mit Wasser übergießt. Dabei erhält man als unlöslichen Rückstand ein schwarzes Pulver, nach CLAUS saures iridiumsaures Kali, und eine tiefblaue Lösung, nach CLAUS ein basisches Iridat. Nach dem Abgießen der Lösung schlämmt man das spezifisch leichtere Iridat von dem noch unaufgeschlossenen Teile ab und unterwirft letzteren noch einmal der Schmelze. Ein sicheres Kriterium für die vollständige Überführung des Metalles in Oxyd besteht darin, daß sich eine Durchschnittsprobe vollständig beim Kochen in konzentrierter Salzsäure löst.

Das bis zum Verschwinden der Salpeter- und Alkalireaktion ausgewaschene Oxyd wurde analysiert:

1 a. Ir	= 63.37 %	$\left\{ \begin{array}{l} 17.43 \% \text{ auf wasser-} \\ \text{u. alkalifreies Oxyd} \\ \text{berechnet.} \end{array} \right.$	1 b. Ir	= 63.11 %
O <sub>2</sub>	= 13.38 „		O <sub>2</sub>	= 13.32 „ (17.44 %)
H <sub>2</sub> O	= 9.14 „		H <sub>2</sub> O	= 9.68 „
K <sub>2</sub> O	= 11.50 „		K <sub>2</sub> O	= 11.27 „
Ag	= 2.63 „		Ag	= 2.85 „
100.02			100.23	

(für IrO<sub>3</sub> berechnet 19.9 % O<sub>2</sub>)

Zwei andere Proben ergaben:

2. 16.15 % O<sub>2</sub>; 3. 17.63 % O<sub>2</sub>.

<sup>1</sup> Festschrift, Dorpat 1854, S. 7.

Es zeigt sich also hier die auffallende Tatsache, daß ein Produkt mit dem theoretischen Sauerstoffgehalt des Trioxyds (19.9%) nicht entsteht.

2. Nach LEIDIE und QUENNESSEN<sup>1</sup> stellt das Schmelzen von Iridium mit Natriumsuperoxyd ein weiteres Verfahren zur Gewinnung des Iridiumtrioxyds dar. Analytische Belege dafür liegen nicht vor.

Die stark oxydierende Wirkung des Natriumsuperoxyds auf alle Metalle nötigte dazu, zwecks Herstellung von analysenreinem Material, die Schmelzen in einem aus mehreren Teilen zusammengeschiefsten Iridiumtiegel vorzunehmen, der natürlich stark angegriffen wurde. Ein inniges Gemenge von 1 g Iridiumschwamm mit der sechsfachen Menge Natriumsuperoxyd wurde 1 Stunde lang darin auf Rotglut erhitzt, so daß die Masse eine zähflüssige Beschaffenheit annahm. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser rief die Zersetzung des Natriumsuperoxyds eine lebhafte Sauerstoffentwicklung hervor, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig grün, bisweilen blau färbte. Das feinpulverige schwarze Reaktionsprodukt wurde von den unangegriffenen Metallteilen sorgfältig abgeschlämmt und von neuem der Schmelze unterworfen, so daß das zum Schluß erhaltene Oxyd vollständig frei von metallischem Iridium war. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. Ir	= 68.74%	
O <sub>2</sub>	= 14.0	„ (17.0% auf wasser- u. alkalifreies Oxyd berechne)
Na <sub>2</sub> O	= 7.28	„
H <sub>2</sub> O	= 10.0	„
	100.02	

Damit stimmen weitere Sauerstoffbestimmungen überein: 17.6% O<sub>2</sub>; 17.51% O<sub>2</sub> (berechnet für IrO<sub>3</sub> = 19.9%).

Also entstehen auch nach dieser Methode nur Produkte mit ungenügendem Sauerstoffgehalt.

3. Die Fähigkeit alkalihaltigen Iridiumdioxyds, sich beim Erhitzen in Sauerstoff höher zu oxydieren, bietet eine weitere Möglichkeit, zu Iridiumtrioxyd zu gelangen, die weiter unten behandelt wird.

4. Schließlich bildet sich, wie wir fanden, das Iridiumtrioxyd noch durch anodische Oxydation bei der Elektrolyse einer stark alkalischen blauen Dioxydlösung bei 20°.

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. 27 (1902), 179.

Die Versuchsanordnung war derart, daß bei Anwendung von Platinelektroden die alkalische Iridiumoxydlösung sich in einer kleinen Tonzelle befand, während in dem äußeren Kathodenraum eine Auflösung von Natriumcarbonat enthalten war. Die blaue Farbe der Lösung verschwand allmählich, um bei längerer Versuchsdauer einem dunklen Grün Platz zu machen; gleichzeitig setzte sich am Boden der Zelle ein schwarzer Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Hypochloritreaktion ergab die jodometrisch ausgeführte Analyse

17.13% und 17.12%  $O_2$ .

Der Mindergehalt an Sauerstoff ( $IrO_3$ :19.9%) dürfte in diesem Falle darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des kolloidalen Dioxyds infolge zu frühzeitigen Ausflockens und Absetzens der Oxydation entzogen worden ist.

Die anodische elektrolytische Oxydation einer neutralen bis schwach sauren violetten Iridiumnitratlösung, wobei als kathodischer Depolarisator Salpetersäure verwendet wurde, führte dagegen nur zur Ausflockung des Dioxyds:

14.26% und 14.30%  $O_2$ .

Auch der Versuch, Iridiumdioxyd bei der Entstehung aus Sesquioxyd im statu nascendi noch höher zu oxydieren, indem in eine schwach alkalische Natriumiridiumchloridlösung Ozon eingeleitet wurde, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Das körnig ausfallende gut auswaschbare Oxyd ergab bei der Analyse

14.23% und 14.3%  $O_2$ ,

war also nur Dioxyd (14.22%).

In stark alkalischer Lösung erfolgte gar keine Fällung.

#### Untersuchung der Schmelzlösung.

Die zwei erwähnten Schmelzverfahren zur Darstellung des Iridiumtrioxyds liefern einen festen schwarzen Rückstand und eine blau bis grün gefärbte Lösung.

Über den Charakter der letzteren ist experimentell nichts bekannt. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY<sup>1</sup> vermuten in ihr eine Verbindung von der Zusammensetzung  $IrO_4$ , die also den Ruthenium-

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 85 (1862), 158.



und Osmiumpersäuren entsprechen würde. Da ihr jedoch die diesen eigentümliche Flüchtigkeit abgeht, glaubt CLAUS<sup>1</sup> konsequenter ihr die Formel  $\text{IrO}_3$  geben zu sollen, in Analogie mit dem Eisen, Chrom, Ruthenium und Osmium, die, mit Salpeter geschmolzen, ebenfalls Metallsäuren geben mit 3 Äquivalenten Sauerstoff. Während er dann den festen Rückstand als saures Iridat anspricht, nimmt er in der Lösung ein basisches Iridat an. GEISENHEIMER<sup>2</sup> hat dann weiter festgestellt, daß die Schmelze des Iridiums mit Natriumhydroxyd und Natronsalpeter schon beim Behandeln mit Wasser Sauerstoff entwickelt und nimmt dabei an, daß das basische Iridat diese teilweise Zersetzung erleidet, und ferner, daß die erhaltene blaue Lösung von „Iridat“ sich beim Versetzen mit Chlorammonium schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, unter Abscheidung von Dioxyd vollkommen zersetzt.

Dieses letzte analytische Resultat der Abscheidung von Dioxyd konnte bereits weiter vorn bestätigt werden. Um nun in der blauen Lösung ein basisches Iridiumtrioxyd nachzuweisen, sollte die Sauerstoffentwicklung bei der Dioxydabscheidung mittels Salmiak verfolgt werden.

Der Versuch wurde in dem SCHLÖSINGschen Apparat<sup>3</sup> vorgenommen, der sonst zur Bestimmung der Salpetersäure aus dem entwickelten Stickoxyd dient. Um einen Verbrauch von Sauerstoff durch Oxydation von Kaliumnitrit auszuschließen, wurde die blaue nitritfreie Lösung verwandt, die beim Schmelzen von zuvor hergestelltem, sogenanntem sauren Iridat mit Kaliumhydroxyd erhalten worden war. Es entwich jedoch nur 1 ccm  $\text{N}_2$  und 0.2 ccm  $\text{O}_2$ . Eine Sauerstoffentwicklung tritt also nicht auf, die von CLAUS gemachte Annahme eines blauen basischen Iridates der Oxydationsstufe  $\text{IrO}_3$  in der Schmelzlösung liefs sich also nicht bestätigen. Dagegen führte das bereits beschriebene Verhalten derselben im Ultramikroskop, bei der Dialyse und Kataphorese, sowie beim Behandeln mit Elektrolyten zu dem Ergebnis, daß in ihr eine Kolloidverbindung des Dioxyds,  $\text{IrO}_2$ , mit Alkali vorliegt, der das letztere durch vorsichtige Dialyse zu entziehen ist; ganz ähnlich wie nach den Arbeiten VAN BEMMELENS<sup>4</sup> Wasser-

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 85 (1862), 158.

<sup>2</sup> Compt. rend. 110 (1890), 857.

<sup>3</sup> Siehe: TREADWELL, Quantitative Analyse, S. 315.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 23 (1900), 243.

glas nur eine Absorptionsverbindung von Kieselsäure mit wechselndem Alkaligehalt ist.

### Eigenschaften des Iridiumtrioxyds.

Existenzbedingungen bei höherer Temperatur. Wie schon erwähnt, ist das Iridiumdioxyd imstande, in alkalihaltigem Zustand Sauerstoff aufzunehmen und sich höher zu oxydieren. Um nun die Maximaltemperatur kennen zu lernen, bei der am schnellsten Iridiumtrioxyd in reinem Sauerstoff aus Dioxyd zu erhalten ist, sollten seine Existenzbedingungen bei wechselnder Temperatur untersucht werden. Die statische Methode, die beim Dioxyd zum Ziele führte, erwies sich für diesen Zweck als unbrauchbar, da der wechselnde Alkaligehalt des Iridates eine eindeutige Bestimmung des Dissoziationsdruckes unmöglich macht.

Man war daher genötigt, die Gleichgewichtsbedingungen des Iridiumtrioxyds wenigstens für einen ganz bestimmten Alkaligehalt bei festgelegtem Druck und bestimmter Temperatur festzustellen.

Dazu wurde reiner Sauerstoff über alkalihaltiges Dioxyd geleitet und bei verschiedenen Temperaturen nach eingetretener Gewichtskonstanz der Trioxyd-Sauerstoffgehalt jodometrisch ermittelt.

Ein mit seinem gleichen Gewicht Alkali versetztes Iridiumdioxyd zeigte bei 250—300° nach der Analyse eine Sauerstoffaufnahme von 3.5%. Die Analyse des mit Wasser kalt und dann heiß gewaschenen Produktes ergab:

17.57%  $O_2$  und 17.40%  $O_2$  ( $IrO_3$  hat 19.9%),

während die direkt dem Schiffchen entnommene, unausgewaschene Substanz 23.32%  $O_2$  lieferte, weil eine grössere Menge Natrium-superoxyd darin enthalten war. Um nicht zu falschen Resultaten zu gelangen, müssen daher die Oxyde vor der Analyse sorgfältig ausgewaschen werden. Ein Dioxyd mit nur etwa 10% Alkali ergab folgende Resultate: Nach dem Erhitzen auf

240°: 17.72 und 17.76%  $O_2$ ,

380°: 16.60 und 16.70 „  $O_2$ ,

800°: 14.78 und 14.89 „  $O_2$ .

Bei mäßiger Alkalikonzentration hat also die Steigerung der Temperatur über 300° hinaus sogar einen Rückgang des Sauerstoffgehaltes zur Folge.

Der Versuch, ein noch höher prozentiges Trioxyd zu erhalten durch Herabgehen mit der Temperatur unterhalb  $240^{\circ}$ , führte zu keinem besseren Ergebnis, da die Reaktionsgeschwindigkeit dann außerordentlich gering ist. Ein unter gleichen Verhältnissen bei  $120^{\circ}$  24 Stunden lang erhitztes Dioxyd enthielt daher nur  $15.84\%$   $O_2$ .

Verhalten gegen Wasser, Natriumperoxyd und gegen Schwefelsäure.

Aussichtsreich war es danach durch einen großen Überschuss von Alkali zu einer größeren Sauerstoffaufnahme zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde daher das bei der Kali-Salpeterschmelze erhaltene Gemisch von Iridiumtrioxyd und -Dioxyd von  $16.9\%$  Sauerstoffgehalt mit der 15fachen Menge Kaliumhydroxyd im Silbertiegel  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang im Sauerstoffstrom bis zur Rotglut erhitzt. Durch die Analyse konnten jedoch auch hier nur  $16.9\%$  und  $17.06\%$   $O_2$  ermittelt werden.

Ebensowenig nützte zur Erzeugung reinen Iridiumtrioxyds ein fortgesetztes Schmelzen ein und derselben Menge des Gemisches mit Kali und Salpeter. Dasselbe enthielt

nach der 1. Schmelze	$17.01\%$ $O_2$ ,
„ „ 2. „	$16.9\%$ „ $O_2$ ,
„ „ 3. „	$16.9\%$ „ $O_2$ .

Für die merkwürdige Tatsache, daß mittels keiner der verschiedenen Darstellungsmethoden der theoretische Sauerstoffgehalt von  $19.9\%$  erreicht werden kann, er vielmehr nicht über  $17.7\%$  hinausgeht, gibt die Zersetzung des entstandenen Trioxyds bei der Auslaugung der Schmelze mit Wasser die Erklärung.

Um den Einfluß des Wassers zuerst festzustellen, wurde Trioxyd mit  $17.55\%$   $O_2$  12 Stunden mit Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Es enthielt darauf noch

$$17.1\% O_2 \text{ und } 16.9\% O_2,$$

hatte also nur etwa  $0.5\%$  Sauerstoff verloren. Eine andere Substanz wurde 6 Stunden mit Wasser auf  $200^{\circ}$  erhitzt, wonach immer noch

$$15.68 \text{ und } 15.4\% O_2$$

statt der ursprünglichen  $17.0\%$  Sauerstoff darin vorhanden waren. Da bei der Darstellung des Iridiumtrioxyds stets nur kaltes Wasser



verwandt und nur wenige Male mit heissem ausgewaschen wurde, so ist also eine Zersetzung durch Wasser kaum anzunehmen.

Intensiver ist dagegen die Einwirkung des Natriumsuperoxyds auf Iridiumtrioxyd. Nach längerem Kochen, wobei von Zeit zu Zeit neue Portionen Natriumperoxyd in die ebenfalls öfters erneuerte Flüssigkeit eingetragen wurden, war das Trioxyd sehr weitgehend zu Dioxyd reduziert worden. Die Analyse ergab statt 17.6%  $O_2$ :

15.1% und 15.2%  $O_2$ .

Da bei den angewandten Darstellungsarten des Iridiumtrioxyds, die auf einer schmelzenden Behandlung von metallischem Iridium oder Dioxyd mit Ätzalkalien und Oxydationsmitteln beruhen, Natriumsuperoxyd entsteht, so liegt die Möglichkeit partieller Reduktion des Trioxyds durch Natriumperoxyd sehr nahe. Es läßt sich damit auch das Entstehen der blauen Lösung erklären, die wie oben gezeigt wurde, kolloidales Dioxyd darstellt. Die um etwa 2% Sauerstoff zu niedrig gefundene Zusammensetzung des Trioxyds hat dann darin ihren Grund, das während des Lösens Iridiumdioxyd entsteht und zum Teil das unlösliche Trioxyd verunreinigt, zum Teil aber kolloidal infolge des Alkaligehaltes in Lösung geht, aus welcher es erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen ausflockt.

Mit verdünnter Schwefelsäure zeigt das Iridiumtrioxyd die merkwürdige Erscheinung, daß bereits in der Kälte eine lebhafte Sauerstoffentwicklung zu beobachten ist, vielleicht infolge Entziehung von Alkali, daß aber dann die Zersetzung nur äußerst langsam fortschreitet; denn nach stundenlangem Erhitzen auf dem Wasserbad zeigte die Substanz noch immer

16.0% und 16.11%  $O_2$ .

enthielt aber auch immer noch 2% Alkali, das ihr anscheinend hierbei nicht zu entziehen ist.

Auf Alkohol, Essigsäure und andere organische Substanzen wirkt das Iridiumtrioxyd beim Kochen oxydierend, wie durch Kohlensäureentwicklung festgestellt werden konnte.

Versuch zur Darstellung von alkalifreiem Iridiumtrioxyd.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen war es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß sich ein alkalifreies Trioxyd oder

wenigstens eine beträchtliche Oxydation des alkalifreien Dioxyds zu Trioxyd erhalten läßt.

Wegen der grossen Hartnäckigkeit, mit der das Alkali festgehalten wird, konnte trotz wiederholten Auskochens mit verdünnter Schwefelsäure nur ein Produkt erhalten werden, das noch Spuren (0.2%)  $K_2O$  enthielt. Sein Sauerstoffgehalt betrug seiner Formel entsprechend 14.2%. Dasselbe wurde nun bei verschiedenen Temperaturen im Sauerstoffstrom bis zu konstantem Gewicht erhitzt und analysiert. Es enthielt bei

290° :	15.44%	$O_2$ ,
340° :	15.18 „	$O_2$ ,
500° :	15.0 „	$O_2$ .

Daraus geht hervor, daß ein alkalifreies Iridiumtrioxyd nicht herstellbar ist. Der aufgenommene Sauerstoff ist vielleicht sogar nur der Gegenwart der Spur Alkali zu danken, von dem kleine Mengen genügen, um eine verhältnismässig hohe Sauerstoffaufnahme zu ermöglichen.

Es steht dies im Einklang mit der Tatsache, daß auch die bis jetzt bekannten analogen Oxyde der anderen Platinmetalle  $RuO_3$ ,  $OsO_3$  und  $RhO_3$  nur in alkalihaltigem Zustand dargestellt werden konnten.

Vom Platin und Palladium sind analoge Oxyde nicht bekannt. Hier zeigen ähnliches Verhalten die nächst niederen Oxyde, das Palladiumdioxyd und Platindioxyd. Während dieses zwar alkalifrei beständig ist, aber nur sehr schwer frei von Alkali erhalten werden konnte, ist das Palladiumdioxyd<sup>1</sup> alkalifrei sehr wenig beständig und konnte daher frei von Alkali nur bei niedriger Temperatur und auch dann nur vereinzelt in theoretischer Zusammensetzung erhalten werden. Kleine Mengen Alkali genügen indessen, es beständig zu machen, ähnlich dem Iridiumtrioxyd.

Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß in diesem Iridiumtrioxyd nach der Annahme von CLAUS eine chemische Verbindung von Iridiumoxyd mit Alkali nach bestimmtem stöchiometrischen Verhältnis vorliegt, obwohl die teilweise Bildung einer solchen nicht ausgeschlossen sein soll. Vielmehr wird man auch hier wie bei anderen schwachen Säuren, Zinndioxyd, Kieselsäure, Palladiumdioxyd, Platindioxyd, nach den Versuchen von VAN BEMMELEN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> L. WÖHLER und KÖNIG, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 327.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 343.

eine Kolloidverbindung annehmen müssen, die einer chemischen bis auf die stöchiometrischen Verhältnisse sehr ähnlich ist, und in welcher wechselnde kleine Mengen Alkali gröfsere Mengen sauren Oxyds zu binden vermögen.

#### Zusammenfassung.

1. Zur Darstellung des Dioxyds wurde die Fällung einer Natriumiridiumchloridlösung mit Alkalien als geeignetste Methode erkannt und dafür ausgearbeitet. Die Methode von GEISENHEIMER, Dioxyd durch längeres Kochen von Iridiumtrioxyd mit Chlorammonium herzustellen, erwies sich nicht brauchbar.

2. Die bei der Darstellung erhaltenen violetten und blauen Lösungen wurden als kolloidale Lösungen von Dioxyd charakterisiert, ebenso die blaue und grüne Lösung, die beim Auflösen von Dioxyd in Salzsäure entsteht. Violettes Dioxyd wurde als neue Modifikation erkannt und isoliert.

3. Die Abhängigkeit der Farbennuance des Dioxyds und Sesquioxys vom Wassergehalt wurde gezeigt. Die widersprechenden Angaben, die sich in der Literatur hinsichtlich der Salzbildungsfähigkeit des Dioxyds beim Lösen in Säuren finden, wurden aufgeklärt und auf Altern desselben infolge Wasserverlustes zurückgeführt.

4. Es wurde gezeigt, dafs das CLAUSsche Verfahren, Sesquioxyd auf trockenem Wege durch Erhitzen von Kaliumiridiums Sesquichlorid mit Pottasche im Kohlensäurestrom herzustellen, nur zu einem Gemenge von Dioxyd und Metall führt. Die Darstellung reinen Sesquioxys erwies sich bisher als unmöglich.

5. In Übereinstimmung mit der bei hoher Temperatur gefundenen Unbeständigkeit des Oxyduls zeigte sich, in Bestätigung der CLAUSschen Versuche, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur Oxydul aus seinen Verbindungen nicht zu erhalten ist.

6. Es wurde ein neues jodometrisches Verfahren zur Analyse des Iridiumtrioxydes ausgearbeitet.

7. Die beim Behandeln der Kali-Iridium-Salpeterschmelze mit Wasser entstehende blaue Lösung, in der man bisher ein basisches Iridat der Oxydationsstufe  $\text{IrO}_3$  angenommen hatte, wurde als die gewöhnliche kolloidale Lösung von Dioxyd erkannt.

8. In der anodischen Oxydation einer stark alkalischen Dioxydlösung, sowie in der Erhitzung alkalihaltigen Dioxyds in Sauerstoff wurden neue Wege zur Darstellung von Trioxyd gewiesen.



9. Es wurde aber gezeigt, daß alkalifreies Trioxyd,  $\text{IrO}_3$ , überhaupt nicht beständig ist, und daß auch bei Gegenwart von Alkali ein Iridat des Trioxyds nur unvollkommen rein, und nicht mit theoretischem Sauerstoffgehalt hergestellt werden kann, da es von gleichzeitig entstehendem Alkaliperoxyd beim Auswaschen langsam reduziert wird. Der wechselnde Alkaligehalt entspricht einer Kolloidverbindung mit dem Iridiumtrioxyd.

*Karlsruhe, Chem. Institut d. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

## Über einige Adsorptionserscheinungen.

Von

GUNNER JÖRGENSEN.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß die Metazinnsäure sehr geneigt ist, gelöste Stoffe aus wässrigen Flüssigkeiten zu adsorbieren, und, als ich mich vor mehreren Jahren mit einigen Untersuchungen über die Metazinnsäure beschäftigte,<sup>1</sup> nahm es mich deshalb kein Wunder, daß zur Erzielung einer völlig salpetersäurefreien Metazinnsäure sehr viele Auswaschungen der durch Oxydation des Zinns mittels Salpetersäure dargestellten Metazinnsäure notwendig waren.

Um dieser Frage näher zu treten, unternahm ich die Auswaschung durch Dekantierung in einer quantitativen Weise, wobei ich folgendermaßen verfuhr:

Die Oxydation einer abgewogenen Menge reinen Zinns wurde in einem tarierten Glaskolben bewerkstelligt, und nach der vollständigen Oxydation, die erst nach einer recht energischen und lange dauernden Einwirkung der Salpetersäure beendet ist, wurden die Stickstoffoxyde durch Ausblasen entfernt, und nach Abkühlung und Wägung wurde ein bekanntes Gewicht Wasser zugesetzt. Nach wiederholten Umschüttelungen und darauffolgendem, mehrtägigem Stehen wurde mittels eines kleinen Glashebers, der in einer feinen Spitze ausgezogen war, und der in einem Stöpsel festgemacht war, in welchem außerdem ein kurzes, rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eingesetzt war, die über dem Niederschlag stehende, klare Lösung entfernt. Der Kolben mit dem Niederschlag und dem Rest der Lösung wurde gewogen und wieder mit einem bekannten Gewicht Wasser versetzt, wonach dieselben Operationen wiederholt wurden.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 140.

Die Säuremengen der abgezogenen Flüssigkeiten wurden durch Titration ermittelt, wobei in der Regel 0.1 norm. Natriumhydroxyd und Methylorange in Verwendung kamen, und bei den stark säurehaltigen Lösungen wurde nur ein abgewogener Teil der Gesamtflüssigkeit verwendet, wogegen die sehr säurearmen Lösungen mit 0.02 norm. Natriumhydroxyd und Jodeosin titriert wurden.

Setzt man die Auswaschungen fort, bis das Waschwasser neutral reagiert, ergibt sich aus den Summen all der Titrationsen die ursprünglich gegenwärtige Gesamtmenge Salpetersäure, und nimmt man an, daß die Zusammensetzung des Niederschlags  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  entspricht, kennt man zu jeder Zeit das Gewicht des Wassers, wie sich auch die in den verschiedenen Lösungen gegenwärtigen Salpetersäuremengen berechnen lassen, und als Differenz ergeben sich die zu jeder Zeit in der Metazinnsäure enthaltenen Mengen Salpetersäure.

Ich teile hier zwei Versuchsreihen mit, die in dieser Weise ausgeführt sind.

Auf einem Mol Metazinnsäure waren:

## I.

Datum 20./2. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Ver- hältnis
		in der $\text{Sn}(\text{OH})_4$	im Wasser	
23./2.	143.219	128.134	1676.770	10.9
26./2.	153.989	83.674	307.620	41.9
5./3.	161.707	52.800	91.094	93.7
12./3.	157.193	30.280	36.946	128.8
30./3.	160.496	17.071	19.996	137.0
17./4.	154.704	9.190	10.754	132.2
24./4.	149.979	4.365	6.099	107.3
2./5.	156.329	1.967	3.401	90.4
14./5.	157.261	0.976	1.548	99.2
29./5.	150.507	0.579	0.582	149.7
30./5.	150.376	0.245	0.406	90.7
31./5.	159.122	0.156	0.163	152.3
1./6.	151.768	0.039	0.138	42.9

Das Auswaschen wurde noch einige Male, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers, fortgesetzt, und die in dieser Weise gewaschene Metazinnsäure gab, nach Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur, keine Reaktion mit Schwefelsäure und Diphenylamin, sie war somit völlig salpetersäurefrei.



## II.

Datum 30./10. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Ver- hältnis
		in der $\text{Sn}(\text{OH})_4$	im Wasser	
5./11.	92.817	138.923	2206.642	5.8
9./11.	93.771	104.559	854.486	11.5
15./11.	99.605	78.511	334.984	23.3
23./11.	101.878	55.539	144.466	39.2
3./12.	101.394	41.406	64.629	65.0
10./12.	97.948	28.428	33.477	83.2
17./12.	101.482	19.854	20.768	97.0
2./1.	97.692	13.729	12.649	106.0
8./1.	97.799	9.464	8.406	110.1
15./1.	94.412	6.319	5.602	106.5
22./1.	95.537	4.224	3.858	104.6
30./1.	97.964	2.900	2.622	108.4
5./2.	98.257	2.047	1.721	116.9
12./2.	96.442	1.370	1.213	108.9
18./2.	96.259	1.218	0.535	219.2
25./2.	98.196	1.015	0.383	260.2
4./3.	97.169	0.817	0.320	248.1
6./3.	98.380	0.638	0.286	219.5
8./3.	98.762	0.481	0.253	187.8
9./3.	99.842	0.361	0.207	174.1
11./3.	97.130	0.262	0.164	155.2
14./3.	93.154	0.170	0.138	114.8
16./3.	94.191	0.107	0.106	95.1

Die in der Kolonne „Verhältnis“ stehenden Zahlen drücken Millimole  $\text{HNO}_3$  in 1 Mol Metazinnsäure durch Millimole  $\text{HNO}_3$  in 1 Mol Wasser dividiert aus.

Die Versuchsreihe I wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt, d. h. am Anfang betrug die Temperatur bei der Abziehung der Lösung etwa  $12^\circ$ , beim Schlufs dagegen etwa  $20^\circ$ , und von diesem Umstand rühren vielleicht die unregelmässigen Schwankungen in den Verhältniszahlen zum Teil her. In der Versuchsreihe II wurde der Kolben in einem auf  $36^\circ$  erwärmten Thermostaten hingestellt, und die Verhältniszahlen erweisen auch einen regelmässigeren Gang. Die ersten niedrigen Zahlen rühren von dem im Wasser vorhandenen Überschufs an Salpetersäure her; von  $\frac{2}{1}$ — $\frac{12}{2}$  zeigen sich die Verhältniszahlen recht konstant, und bis an diesen Punkt war der Niederschlag geneigt, sich aufgeschlämmt zu halten, weshalb die abgezogenen Flüssigkeiten bisweilen ein wenig opalisierend

waren, die nach den 12./2. eingetretene Steigerung der Verhältniszahlen war von einer Tendenz zum schnellen Absetzen des Niederschlags begleitet, eine Tendenz, die sich bis zur Beendigung des Auswaschens hielt.

Die Berechnungen sind mit grosser Sorgfalt durchgeführt, und um die möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen, sind die Ergebnisse überall mit gleich vielen Dezimalen angeführt, obwohl es verständlich ist, dass die letzten Ziffern der grossen Zahlen kein Zutrauen gebührt. Man darf jedoch nicht den Verhältniszahlen eine allzu grosse quantitative Bedeutung beilegen, denn erstens ist es unwahrscheinlich, dass das Gewicht des Niederschlags während der ganzen Auswaschung wirklich der Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  entspricht, um so mehr, als man kaum von dieser Verbindung als eine in trockener Form konstante sprechen darf, zweitens häufen sich die unumgänglichen Titrationsfehler an, und dieses beeinflusst all die Zahlen, weil sie Differenzzahlen sind, und drittens ist nicht sichergestellt, dass ein Gleichgewicht der Salpetersäure zwischen der festen und der flüssigen Phase erreicht ist, obschon das Stehen der Flüssigkeit zwischen den Abziehungen in der Regel recht lange gedauert hat.

Unter der Annahme, dass die Metazinnsäure kein Adsorptionsvermögen der Salpetersäure gegenüber besitze, berechnet sich, dass das Auswaschen mit minder als die Hälfte der in den Tabellen angeführten Abziehungen vollendet sein würde.

Zur Erläuterung von den Grössen der obengenannten Fehlerquellen habe ich ein bekanntes Gewicht reiner Metazinnsäure mit Wasser und Salpetersäure hingestellt und nach Schütteln und Stehen wie oben behandelt.

Auf einem Mol Metazinnsäure waren:

### III.

Datum 9./11. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Ver- hältnis
		in der $\text{Sn}(\text{OH})_4$	im Wasser	
26./11.	206.31	47.811	224.785	43.9
3./1.	205.59	25.302	59.929	86.8
14./1.	207.63	11.309	24.583	95.5
29./1.	194.01	4.611	9.387	95.3
5./2.	186.88	1.968	3.396	108.3
13./2.	205.46	1.145	1.444	162.9
20./2.	201.28	0.834	0.522	321.6
23./2.	182.36	0.529	0.334	288.8
25./2.	185.43	0.282	0.273	191.5
4./3.	188.90	0.104	0.204	96.3

Die Metazinnsäure war die aus der Versuchsreihe I gewonnene. Sie besaß, obschon sie bei etwa  $20^{\circ}$  luftgetrocknet war, nur das Molengewicht 185.0, während die Verbindung  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  186.5 entspricht. Ich habe, um die Zahlen mit den der obenstehenden Versuchsreihen vergleichen zu können, das Gewicht des Niederschlags als die letztgenannte Verbindung berechnet. Nach Trocknung dieser Metazinnsäure bei  $100^{\circ}$  wurde das Molengewicht = 164.8 gefunden, während das der Verbindung  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  = 168.5 ist.

Während die zugesetzte Salpetersäuremenge 272.162 mm betrug, ist hier 272.596 (= 47.811 + 224.785) gefunden. Der Gang der Verhältniszahlen ist einigermaßen mit dem der Versuchsreihe II übereinstimmend, wenn man die Verhältniszahlen bei gleichem Gehalt an Salpetersäure in der Metazinnsäure vergleicht. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich wohl nicht in dieser Weise erreichen, besonders weil ein Thermostat mit Schüttelapparat mir nicht zur Verfügung gestanden hat. Die Temperatur betrug etwa  $15^{\circ}$ .

In der gleichen Weise habe ich zwei Versuchsreihen bewerkstelligt, die zur Beleuchtung der Frage nach dem Adsorptionsvermögen der Metazinnsäure gegenüber Chlorwasserstoff dienen möchten.

Ich verfuhr dabei folgendermaßen:

Ein bekanntes Gewicht Metazinnsäure wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und nach einstündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und einige Male mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Nun wurde der Niederschlag im Wasser gelöst, und die Konzentration der Lösung wurde durch Bestimmung der in der Salzsäure gelösten und der auf dem Filter ungelösten Mengen Zinnsäure ermittelt. Beim Stehen der schwach salzsauren Lösung der Metazinnsäure, scheidet sich diese aus, und wenn man das Gesamtgewicht der Flüssigkeit und des Niederschlags kennt und diesen gleich  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  setzt, liegen alle die zur Verfolgung der quantitativen Auswaschung notwendigen Daten vor.

Auf einem Mol Metazinnsäure waren: (S. Tabelle, S. 358.)

Die Versuchsreihen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, weshalb die Ergebnisse, die zwar meistens von der gleichen Größenordnung, wie die der früheren Reihen sind, einige Unregelmäßigkeiten erweisen.

Durch Fällung des Bariumsulfats mit Überschufs, sowohl von Bariumchlorid als von Schwefelsäure, habe ich außerdem versucht, ob sich das Adsorptionsvermögen des Bariumsulfats gegenüber den



## IV.

Datum 12./10. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Ver- hältnis
		in der $\text{Sn(OH)}_4$	im Wasser	
13./10.	6465.4	74.53	4867.22	99.0
15./10.	6421.9	28.84	1210.91	153.0
17./10.	6424.2	14.71	360.10	262.4
19./10.	6418.0	3.71	77.02	309.2
21./10.	6442.7	0.23	26.30	56.3

## V.

Datum 20./5. hingesetzt	Mole Wasser	Millimole Salpetersäure		Ver- hältnis
		in der $\text{Sn(OH)}_4$	im Wasser	
3./6.	768.38	120.54	2171.90	42.6
10./6.	809.08	96.56	1444.20	54.1
17./6.	854.62	70.30	867.55	69.3
24./6.	854.78	49.20	499.71	84.2
1./7.	839.13	34.93	280.72	104.4
8./7.	875.02	21.46	152.32	123.3
15./7.	869.82	11.03	81.77	117.3
22./7.	871.82	6.11	43.63	122.1
29./7.	879.60	3.51	23.60	130.8
5./8.	884.70	1.34	13.56	87.4
12./8.	865.76	0.91	6.65	118.5
19./8.	880.24	1.06	3.08	302.9
26./8.	851.30	0.38	2.05	157.8

beiden Fällungsmitteln in dieser Weise nachweisen liefs. Dieses erwies sich jedoch zu geringfügig, als dafs die Ergebnisse Aufschlüsse in dieser Richtung zu geben imstande waren. Dagegen liefs sich, obwohl äufserst langsam und schwierig, Algarothpulver durch Auswaschen mit Wasser in Antimonoxyd umwandeln. Die Veröffentlichung der diesbezüglichen Zahlen unterlasse ich jedoch, weil ich, um das Auswaschen zu beschleunigen, bisweilen eine Temperaturerhöhung verwandte, weshalb den Zahlen in quantitativer Hinsicht gar keine Bedeutung beigelegt werden kann.

*Kopenhagen, V. Steins Laboratorium, Januar 1908.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1908.

## Über Antimonthioglykolsäure.

Berichtigung.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Vor 4 Jahren erwähnte ich am Schlusse einer umfangreicheren gemeinsam mit J. DAVIDSOHN ausgeführten Experimentaluntersuchung über Thioglykolate<sup>1</sup> die Darstellung einer Antimonthioglykolsäure. Der gut charakterisierten Verbindung teilten wir auf Grund ihrer Analogie mit einer Arsenverbindung und zweier Antimonbestimmungen die Formel  $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COOH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zu. Ungefähr 2 Jahre später beschäftigten sich P. KLASON und T. CARLSON<sup>2</sup> mit derselben Verbindung. Sie konnten unseren analytischen Befund nicht bestätigen, sondern erhielten Resultate, die zu der Formel führten:  $\text{HOOC} - \text{CH}_2\text{S} - \text{Sb} \begin{matrix} \text{OOC} \\ | \\ \text{SCH}_2 \end{matrix}$ .

Bei der Nachprüfung unserer Analysenjournalen fand ich, daß infolge eines unerklärlichen Versehens unsere Prozentzahlen aus den gefundenen Gewichten falsch berechnet waren, und zwar gerade halb so groß, als den wirklichen Werten entsprach:

0.7152 g Substanz ergaben 0.3930 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , also 39.25 % Sb  
statt wie damals berechnet 19.62 %;

0.5216 g Substanz ergaben 0.2870 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , also 39.31 % Sb  
statt wie damals berechnet 19.65 %.

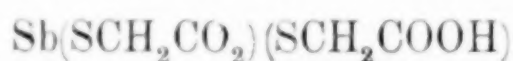
Damit war unsere frühere Formel hinfällig, für die 19.70 % Sb berechnet war, und die Angabe von KLASON und CARLSON bestätigt, deren Formel einen Gehalt von 39.88 % Sb verlangt.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. **41** (1904), 246.

<sup>2</sup> Ber. **39** (1906), 737.

Ich machte Herrn Prof. KLASON brieflich von der Auffindung unseres Irrtums Mitteilung und hielt damit die Angelegenheit für geklärt. Da nun aber kurz nach KLASON und CARLSON L. RAMBERG<sup>1</sup> und neuerdings wieder B. HOLMBERG<sup>2</sup> sich mit diesen Verbindungen beschäftigen und sich vergeblich bemühen, die von uns beschriebene Säure zu erhalten, sehe ich mich genötigt, um weitere Versuche in dieser Richtung zu verhindern, den Sachverhalt hiermit darzulegen.

Die von uns angegebene Formel ist also zu streichen und dafür die zuerst von KLASON und CARLSON aufgestellte



zu setzen.

<sup>1</sup> *Ber.* **39** (1906), 1357.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **56** (1908), 387.

*Berlin N, Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, 23. Januar 1908.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1908.



## Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats.

Von

HENRY GEORGE DENHAM.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

Viele Untersuchungen sind über das Chromisulfat ausgeführt worden, wegen des zunehmenden Interesses, das sich an seine beiden Modifikationen und ihre wechselseitige Umwandlung knüpft. Von den früheren Chemikern mögen genannt sein: FISCHER,<sup>2</sup> JAQUELAIN<sup>3</sup> SCHRÖTTER<sup>4</sup> LOEWEL,<sup>5</sup> BERZELIUS,<sup>6</sup> ROSE,<sup>7</sup> HERTWIG,<sup>8</sup> FREMY<sup>9</sup> und SPRUNG<sup>10</sup>.

Es war KRÜGER,<sup>11</sup> der die wichtige Entdeckung machte, daß in der grünen Chromisulfatlösung freie Säure vorhanden ist. SIEWERT<sup>12</sup> setzte diese Untersuchung fort, und zeigte, daß durch Alkohol aus einer grünen Lösung ein basisches Salz niedergeschlagen werden kann, hierbei übersah er jedoch die Möglichkeit, daß der Alkohol selbst die Abspaltung der Säure und die darauf folgende Fällung eines basischen Salzes bewirken könne. VAN CLEEFF<sup>13</sup> zeigte

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> FISCHER, *Kastners Archiv* **14** (1828), 164.

<sup>3</sup> JACQUELAIN, *Compt. rend.* **24** (1841), 439.

<sup>4</sup> SCHRÖTTER, *Pogg. Ann.* **53** (1841), 513.

<sup>5</sup> LÖWEL, *Journ. Pharm. Chim.* [3] **4** (1845), 321.

<sup>6</sup> BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **61** (1844), 1.

<sup>7</sup> ROSE, *Pogg. Ann.* **45** (1838), 183.

<sup>8</sup> HERTWIG, *Pogg. Ann.* **56** (1842), 95.

<sup>9</sup> FREMY, *Compt. rend.* **47** (1858), 883.

<sup>10</sup> SPRUNG, *Arch. Sci. Phys. Nat.* **53** (1875), 112.

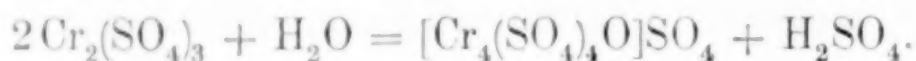
<sup>11</sup> *Pogg. Ann.* **61** (1844), 218.

<sup>12</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **126** (1863), 86.

<sup>13</sup> *Journ. prakt. Chem.* **23** (1881), 58.

jedoch entscheidend durch Dialyse, daß freie Säure in einer grünen Lösung vorhanden ist, denn er fand, daß mehr  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionen durch die Membran hindurchgingen als dem unzersetzten Salz entsprachen.

Der erste, welcher zu bestimmen suchte, wie weit die Zersetzung in Säure und basisches Salz ginge, war RECOURA.<sup>1</sup> Er bestimmte die Wärmetönung bei dem Zusatz verschiedener Mengen von Natriumhydroxyd zu derselben Menge der grünen Lösung. Wenn die entwickelte Wärme genau so groß war, wie die Wärmetönung bei Zusatz derselben Menge Natriumhydroxyd zu der ihr äquivalenten Schwefelsäuremenge, so schloß er, daß dann dieselben Mengen freier Säure in seiner grünen Lösung vorhanden wäre. So fand er, daß für je zwei der ursprünglich vorhandenen Chromisulfatmolekel eine Molekel Schwefelsäure abgespalten wird. Nun hatten bereits vorher FAVRE und VALSON<sup>2</sup> gezeigt, daß nur  $\frac{1}{3}$  der vorhandenen  $\text{SO}_4$  in der grünen Lösung durch Bariumchlorid gefällt werden kann, und daß der übrige Teil der Schwefelsäure komplex gebunden ist. Demnach schloß RECOURA, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende Gleichung geeignet sei, die Umwandlung der blauen Lösung in eine grüne Lösung zum Ausdruck zu bringen:



WHITNEY<sup>3</sup> griff das Problem vom physiko-chemischen Standpunkt aus an und benutzte die Leitfähigkeitsmethode, um die Änderungen der Lösung zu verfolgen, welche durch zunehmende Mengen des zugesetzten Natriumhydroxyds verursacht wurden. Wegen der Entfernung der  $\text{H}^+$ -Ionen nahm das Leitvermögen schnell ab, bis eine Menge Alkali zugesetzt war, die einem Sechstel des gesamten  $\text{SO}_4$  äquivalent war, sodann fand ein starkes Ansteigen des Leitvermögens statt wegen der Zunahme der  $\text{OH}^-$ -Ionen. Seine Versuche stützen durchaus die Arbeit von RECOURA.

RICHARDS und BONNET<sup>4</sup> haben eine größere Untersuchung ausgeführt, um die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den beiden Modifikationen bei verschiedenen Temperaturen aufzufinden. Sie zeigten, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung der blauen in die grüne Form von der Temperatur abhängig ist, und wiesen nach, daß die grüne Lösung langsam wieder in die blaue über-

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 4 (1895), 494.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 74 (1872), 1023.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 20 (1896), 40.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 29.

geht, bis beide Lösungen genau dieselbe  $H^+$ -Ionenkonzentration besitzen.

Zu erwähnen ist auch noch die Arbeit von COLSON<sup>1</sup> in der er die Darstellung eines grünen Chromisulfats von der Formel  $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$  beschreibt. In dieser Arbeit zieht er den Schluss, daß es wenig wahrscheinlich sei, daß das gewöhnliche grüne Sulfat die Formel  $Cr_2(SO_4)_3$  besitze. Er stimmt mit MATHIAS darin überein, daß das grüne Salz zweimal so viel  $SO_4$ -Ionen habe, wie das blaue, d. h. zwei Molekel des blauen Salzes vereinigen sich zu einem Molekel des grünen Salzes. Schließlich hat COLSON<sup>2</sup> in einer neueren Mitteilung den Versuch gemacht, die Beziehungen zwischen blauem und grünem Sulfat durch eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen festzustellen. Er nimmt an, daß die vorhandene Säure zurückzuführen sei auf zwei übereinander gelagerte hydrolytische Spaltungen, was später besprochen werden soll.

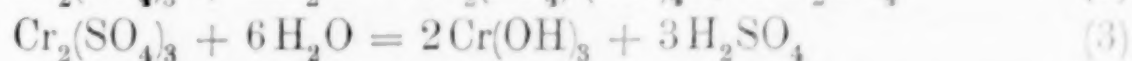
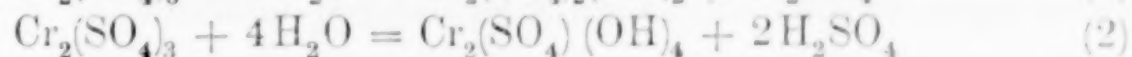
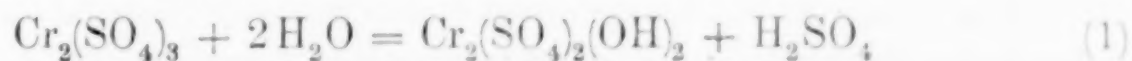
#### Übersicht über die Untersuchung.

Um zu Schlüssen über den Mechanismus der Umwandlung des blauen in das grüne Sulfat zu kommen, sind drei Arten von Versuchen ausgeführt worden:

- a) die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse der Lösungen beider Salze in einem weiten Konzentrationsgebiet;
- b) ein Überführungsversuch zum Nachweise, ob das grüne Chromisulfat ein komplexes Kation oder Anion enthält;
- c) Gefrierpunktsbestimmungen, um das wahrscheinliche Molekulargewicht des grünen Salzes festzustellen.

#### Die Gleichgewichtsgleichung für die Hydrolyse des Chromisulfats.

Die Hydrolyse des blauen Sulfats und wahrscheinlich auch die des grünen Salzes kann in verschiedenen Stufen erfolgen, deren jeder bestimmte Gleichgewichte zugehören. Diese aufeinander folgenden Stufen der Hydrolyse des blauen Salzes können durch die stöchiometrischen Gleichungen

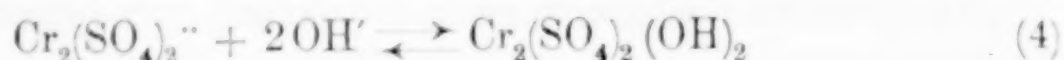


<sup>1</sup> *Compt. rend.* 141 (1905), 119.

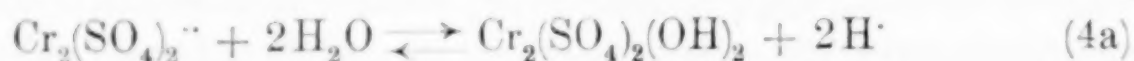
<sup>2</sup> *Compt. rend.* 145 (1907), 250.



ausgedrückt werden. Der Mechanismus der Gleichung (1) kann dargestellt werden durch die beiden Ionengleichungen



welche zu der Gleichgewichtsgleichung



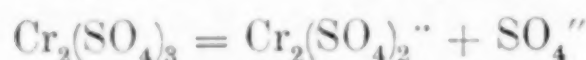
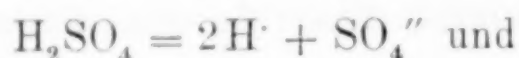
vereinigt werden können.

Bezeichnet man die molekularen Konzentrationen durch eckige Klammern, so hat man aus (4) und (5)

$$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2''] [\text{OH}']^2 = K_{b1} [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2] \quad (6)$$

$$[\text{H}'] [\text{OH}'] = K_w \quad (7)$$

Nimmt man vollständige Dissoziation nach den Gleichungen



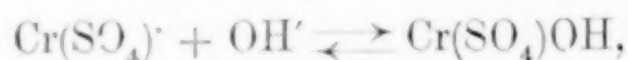
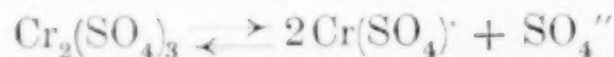
an, und setzt  $x$  = Bruchteil der Hydrolyse, und  $v$  = molare Verdünnung des „gesamten“ Chromisulfats, so erhält man

$$[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2''] = \frac{1-x}{v}, [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2] = \frac{x}{v} \text{ und } \text{H}' = \frac{2x}{v}.$$

Aus (6) und (7) ergibt sich demnach als Gleichung für die erste Stufe der Hydrolyse

$$\frac{x^3}{(1-x)v^2} = \frac{K_w^2}{4K_{b1}} = K_1 \quad (8)$$

Man kann möglicherweise auch das Dissoziationsgewicht folgendermaßen schreiben



wobei man zu den folgenden Gleichungen kommt

$$[\text{Cr}(\text{SO}_4)'] [\text{OH}'] = K_{b1} [\text{Cr}(\text{SO}_4)\text{OH}]$$

$$[\text{Cr}(\text{SO}_4)'] = \frac{K_{b1}}{K_w} [\text{Cr}(\text{SO}_4)\text{OH}] [\text{H}'].$$

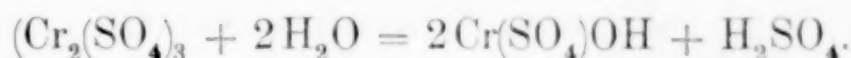
In diesem Falle ist

$$[\text{Cr}(\text{SO}_4)'] = 2 \cdot \frac{1-x}{v}, [\text{Cr} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{OH}] = \frac{2x}{v}, [\text{H}'] = \frac{2x}{v}$$

und demnach würde die Gleichung, welche der ersten Stufe der Hydrolyse entspricht, sein

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \frac{K_w}{2K_{b1}} = K_1 \quad (9)$$

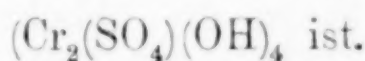
In diesem Falle würde die stöchiometrische Gleichung folgende Form annehmen



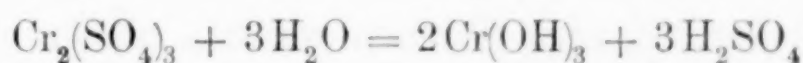
Für die zweite Stufe der Hydrolyse erhalten wir durch ähnliche Rechnungen die Gleichung

$$\frac{x^5}{(1-x)v^4} = \frac{K_w^4}{256K_{b2}} = K_2 \quad (10)$$

wo  $K_{b2}$  die Dissoziationskonstante des basischen Salzes



Für eine dritte Stufe der Hydrolyse, die der stöchiometrischen Gleichung



entspricht, erhalten wir in ähnlicher Weise die Gleichung

$$\frac{x^4}{(1-x)v^3} = \frac{K_w^3}{6^3K_{b3}} = K_3. \quad (11)$$

Beim Versuch, irgendeine dieser im letzten Absatz erwähnten Gleichungen anzuwenden, müssen folgende Punkte beachtet werden: Zunächst sind gewisse vereinfachende Annahmen gemacht worden bezüglich der Natur und des Grades der Ionisation der in Betracht kommenden Salze und Säuren; zweitens sind die Stufen der fortschreitenden Hydrolyse nicht scharf voneinander getrennt, woraus sich ergibt, daß Superposition der verschiedenen Gleichgewichte eintreten kann. Obwohl die erstere Schwierigkeit bis zu einem gewissen Grade durch Einführung geeigneter Korrektionsglieder aufgehoben werden kann, ist es doch unmöglich gewesen, eine zufriedenstellende Korrektur anzubringen aus dem Mangel an hinreichend sicherer Daten über die Dissoziation des Ions  $\text{HSO}_4'$  bei den Konzentrationen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden.

### Apparat und Meßmethode.

Die Wasserstoffelektrode war in der von WILSMORE<sup>1</sup> angegebenen Form hergestellt. Die anderen Halbelemente bestanden aus einer Normal-Kalomelektrode; die beiden Halbelemente waren verbunden durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat, welche, wie ABEGG und CUMMING<sup>2</sup> neuerdings gezeigt haben, geeignet ist, das Flüssigkeitspotential zu eliminieren. Der übrige Teil des Apparates bestand aus einer Gleitdrahtbrücke, Akkumulator, Cadmiumzelle und LIPPMANNSchem Elektrometer. Die Temperatur, bei der die Versuche ausgeführt wurden, betrug 25°. Konstanz der Temperatur wurde durch einen geeigneten Wasserthermostaten gewährleistet.

Das Potential der Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 - \pi_0 = \frac{RT}{F} \log_e [H],$$

wo  $\pi_1$  das Potential für eine Lösung der Konzentration  $[H]$ , und  $\pi_0$  das Potential für eine Lösung, die in bezug auf  $H$ -Ionen normal ist, darstellt.  $R$ ,  $T$ ,  $F$  haben die übliche Bedeutung. In Übereinstimmung mit den Vorschlägen der Kommission für Elektrodenpotentiale der Deutschen Bunsengesellschaft wird unter Elektrodenpotential hier verstanden: positives Potential der Elektrode — positives Potential der Lösung. Nehmen wir das absolute Potential der Normalkalomelektrode zu + 0.56 Volt, so können wir (nach WILSMORE, l. c.) setzen  $\pi_0 = + 0.277$  Volt.

### Die Hydrolyse von blauem Chromisulfat.

Das Salz wurde hergestellt nach der von RICHARDS und BONNET (l. c.) beschriebenen Methode. Es wurde gereinigt durch dreimalige Fällung aus einer gesättigten Lösung durch Zusatz von Alkohol, und zwei verschiedene Proben gaben bei der elektrometrischen Prüfung genau dasselbe Resultat für das Wasserstoffpotential.

(S. Tabelle 1, S. 368.)

Fig. 1 stellt graphisch die Änderung von  $x$  mit  $v$  dar und obwohl die Methode auf ein logarithmisches Verhältnis basiert ist, wodurch bedingt wird, daß ein Fehler in  $\pi_1$  einen sehr großen Einfluß auf  $x$  ausübt, so liegt doch in keinem Falle der Wert von  $x$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 296.

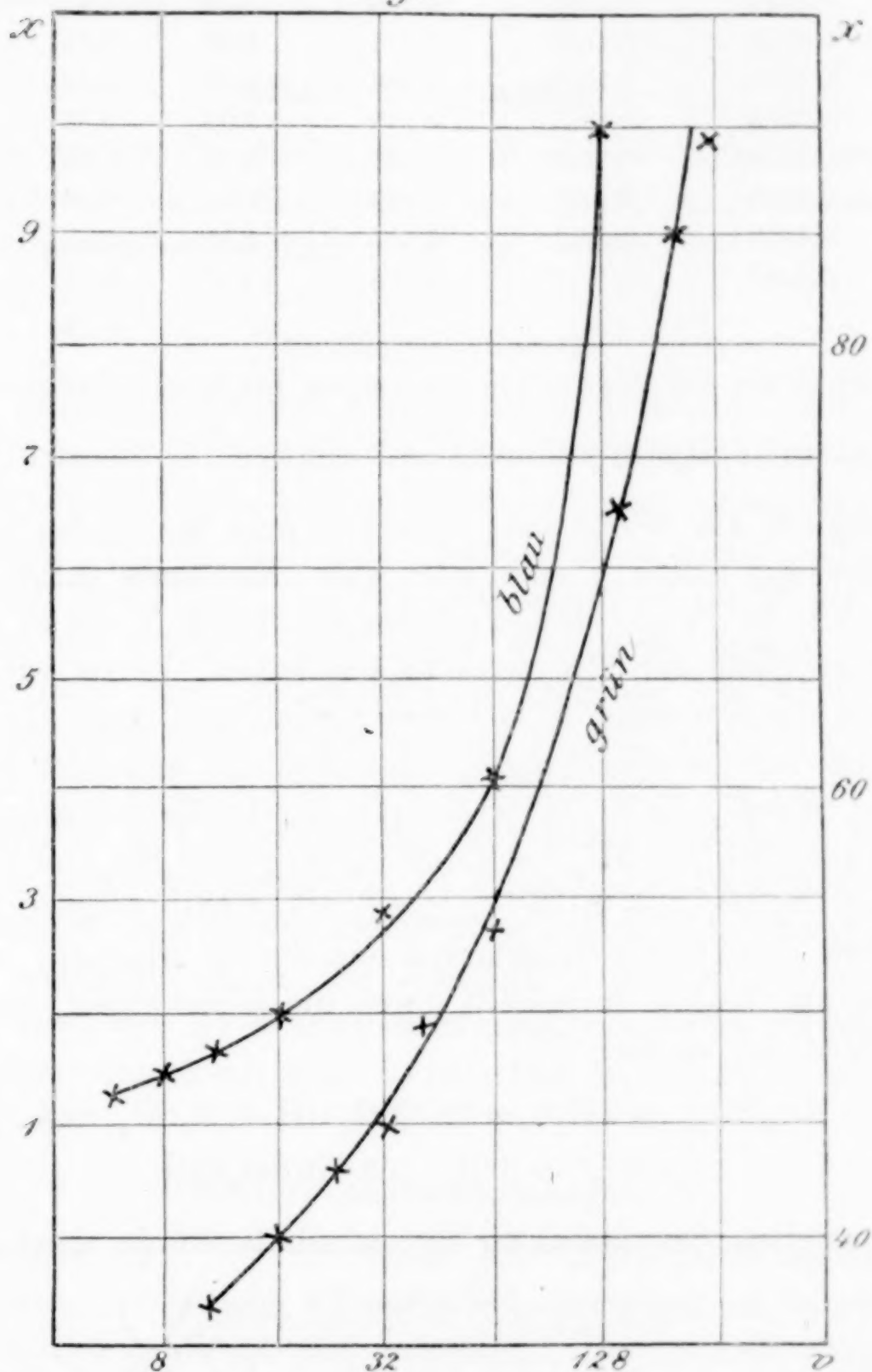
<sup>2</sup> *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 17.



weit von einer glatten Kurve entfernt. In Fig. 1 ist  $v$  als Abszisse,  $100x$  als Ordinate eingetragen.

Die Konstante  $K_1$  (Tab. 1) ist aus der Gleichung  $8 \frac{x^3}{(1-x)v^2} = K_1$

Fig. 1



für die erste Stufe der Hydrolyse eines Salzes mit zweiwertigem Anion und dreiwertigem Kation berechnet. Die Konstante  $K$  ist aus der Gleichung (9)  $\frac{x^2}{(1-x)v} = K$  berechnet. Die zweite Konstante ist viel zufriedensstellender als die erste, beide zeigen aber eine Zunahme bei verdünnten Lösungen. Dies deutet wahrscheinlich darauf hin, daß sich

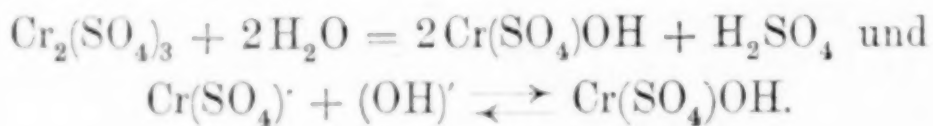
Tabelle 1.

Element  $\text{H}_2$  |  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (blau) |  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  | Kalomelelektrode.

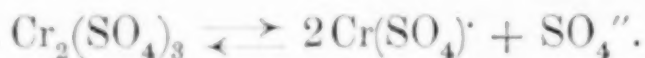
$v$	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}'] \times 10^2$	$100 x$	$K_1 \times 10^4$	$K \times 10^4$
6	0.4247	0.1353	0.396	1.19	0.47	0.24
8	0.4274	0.1326	0.357	1.42	0.45	0.26
12	0.4349	0.1251	0.266	1.59	0.28	0.21
16	0.4363	0.1237	0.252	2.02	0.32	0.26
32	0.4434	0.1166	0.191	3.05	0.28	0.30
64	0.4543	0.1057	0.125	4.00	0.16	0.26
100	0.4449	0.1151	0.167	8.31	0.57	0.75
128	0.4483	0.1117	0.158	10.10	0.63	0.88
					0.33	0.25

die zweite Stufe der Hydrolyse zu zeigen beginnt. Berechnet man  $x$  für die zweite Hydrolysenstufe und setzt in die Formel  $\frac{x^5}{(1-x)v^4}$  (Gleichung 10) die Werte ein, so erhält man für  $K_2$  bei den Verdünnungen  $v_{100}$  und  $v_{128}$  eine sehr gute Konstante  $0.129 \times 10^{-14}$  und  $0.128 \times 10^{-14}$ , ein strenger Beweis dafür, daß wir es nun mit der zweiten Stufe der Hydrolyse zu tun haben. Es ist von Bedeutung, daß die Konstante  $K$  viel bessere Konstanz zeigt als  $K_1$ . Die letztere ist aus der Gleichung (8) berechnet, die unter der Annahme abgeleitet wurde, daß die Hydrolyse durch die stöchiometrische Gleichung  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  und die Ionen-gleichung  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2'' + 2(\text{OH})' \rightleftharpoons \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$  dargestellt wird.

Soweit jedoch die Konstanten ein Urteil erlauben, wird die Reaktion am besten dargestellt durch die Gleichungen, aus denen  $K$  berechnet ist, nämlich



Die Dissoziation des normalen Chromisulfats würde demnach sein



Beim Berechnen der Mittelwerte von  $K_1$  und  $K$  sind die Zahlen für  $v_{100}$  und  $v_{128}$  ausgelassen worden.

Die hier für die Hydrolyse von blauem Chromisulfat erhaltenen Werte zeigen, daß diese Modifikation in etwas höherem Grade (1.4 mal stärker) hydrolysiert ist, als der Verfasser<sup>1</sup> für das Alu-

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 93 (1908), 22.

miniumsulfat gefunden hat. Chrom ist in seinen normalen Salzen eine etwas schwächere Base als Aluminium, und dies stimmt gut mit den Resultaten überein, die der Verfasser durch einen Vergleich der Hydrolyse der Chloride dieser Salze erhalten hat, wo das Verhältnis 1.6 war.

### Grünes Chromisulfat.

Bevor wir zur Beschreibung der Hydrolyse dieses Salzes übergehen, soll eine kurze Schilderung des Überführungsversuches und der Gefrierpunktsbestimmungen gegeben werden.

### Überführungsversuch.

Das grüne Sulfat wurde hergestellt durch Kochen einer Lösung des blauen Sulfats während 2 Minuten. WHITNEY hat gezeigt, daß dies vollständig hinreichend ist, um das ganze blaue Salz in grünes Sulfat überzuführen. Der Überführungsversuch wurde in einem modifizierten Nernstgefäß ausgeführt, um zu bestimmen, ob die grüne Grenze sich gegen die Kathode oder gegen die Anode bewege. In den Seitenschenkeln waren Zinkelektroden, umgeben von einer starken Lösung von Zinksulfat, die von einer Schicht von Natriumsulfatlösung ( $v = 16$ ) bedeckt war. Diese bildete auch die obere Schicht in dem U-Rohr und unter ihr war eine dichtere Lösung des grünen Sulfates ( $v = 8$ ). Ein Strom von 17 Milliampère ging 3 Stunden hindurch, worauf sich die grüne Grenze ungefähr 1.5 cm gegen die Kathode verschoben hatte. Die Komplexität des grünen Salzes kann demnach nicht auf die Bildung einer komplexen Säure zurückgeführt werden. Dies stimmt mit dem von RICHARDS und BONNET<sup>1</sup> gezogenen Schluss überein.

### Gefrierpunktsbestimmungen.

RICHARDS und BONNET haben die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von grünem Chromisulfat, die mit frisch hergestellten Chromhydroxyd gesättigt war, ermittelt. Die geringe Gröfse der gefundenen Erniedrigungen wies darauf hin, daß das grüne Salz ein hohes Molekulargewicht besäße. Da es für die folgenden Versuche über Hydrolyse notwendig ist zu wissen, ob das Salz ein Kation  $[\text{Cr}_2 \dots]$  oder  $[\text{Cr}_4 \dots]$  hat, wurden Versuche ausgeführt, um weitere Beweise zugunsten der einen oder anderen Formel zu

<sup>1</sup> l. c.



sammeln. Die Gefrierpunktsbestimmungen der beiden Modifikationen des Salzes wurden ausgeführt: 1. in wässriger Lösung; 2. in wässriger Lösung, die mit Chromihydroxyd gesättigt war; 3. in molar-normaler Schwefelsäurelösung.

#### Gefrierpunkte der wässrigen Lösung.

Eine Lösung des blauen Salzes ( $v_{12}$ ) gab eine Erniedrigung ( $\Delta$ ) von  $0.340^\circ$ . Nach Umwandlung in die grüne Form war  $\Delta = 0.420^\circ$ . In beiden Fällen war infolge der Hydrolyse eine beträchtliche  $H^+$ -Ionenkonzentration vorhanden, wofür eine Korrektur angebracht werden kann, indem man den bei den Hydrolysenversuchen erhaltenen Wert benutzt. Aus der Tabelle 1 entnimmt man für das blaue Salz bei einer Verdünnung  $v_{12}$  eine  $H^+$ -Ionenkonzentration von 0.00266, und für das grüne Salz von 0.0723 (Tab. 3). Nun bedingt 1 g-Mol  $H^+$ -Ion eine Gefrierpunktserniedrigung von  $1.85^\circ$  und es ist also durch  $H^+$ -Ion in der blauen Lösung hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung  $0.005^\circ$  und in der grünen Lösung  $0.134^\circ$ . Demnach ist die durch die zurückbleibenden Molekel und die Ionen, d. h. also durch die Molekeln, welche Chrom enthalten, sowie durch  $SO_4^{--}$ ,  $HSO_4^-$  und  $H_2SO_4$  hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung für das blaue Salz  $0.335^\circ$  und für das grüne Salz  $0.287^\circ$ , was eine Differenz von  $0.048^\circ$  ergibt. Der Vergleich kann nicht weiter fortgeführt werden wegen des Mangels an Daten für die fraglichen Ionengleichgewichte.

#### Gefrierpunkte wässriger, mit Chromihydroxyd gesättigter Lösungen.

Ein Teil derselben Lösungen der beiden Sulfate wurde zur Entfernung der Säure mit Chromihydroxyd behandelt, und zwar wurde beim blauen Salz die Lösung 4 Tage bei Zimmertemperatur mit dem Hydroxyd gerührt, während das grüne Sulfat 6 Stunden damit gekocht wurde.  $\Delta_{\text{blau}} = 0.335^\circ$  und  $\Delta_{\text{grün}} = 0.268^\circ$ .

#### Gefrierpunkte in molar-normaler Schwefelsäure.

Tabelle 2.

Gefrierpunkt der Säure =  $3.156^\circ$ .

$v$	Gefrierp. d. blauen Lösung	$\Delta$ der blauen Lösung	Gefrierp. der grünen Lösung	$\Delta$ der grünen Lösung	Gefunden $\Delta_{\text{blau}} -$ $\Delta_{\text{grün}}$	Berechnet $\Delta_{\text{blau}} -$ $\Delta_{\text{grün}}$
8	2.387	0.769	2.602	0.554	0.215	0.384
12	2.617	0.539	2.776	0.380	0.159	0.269
24	2.933	0.223	2.972	0.184	0.039	0.111
32	2.951	0.205	2.987	0.169	0.036	0.102

In der letzten Spalte sind die Differenzen unter der Annahme zusammengestellt, daß das grüne Sulfat ein Kation  $[\text{Cr}_4 \dots]$  und nicht  $[\text{Cr}_2 \dots]$  enthält. In keinem Falle reicht die Erniedrigung beim grünen Salz an eine Gröfse heran, die sich aus dem blauen Salz unter der Annahme berechnet, daß die obige Umwandlung stattfinde. Hierfür kann man aber zwei verschiedene Gründe anführen: 1. brauchen Dissoziation und Hydrolyse nicht in demselben Umfange in den beiden Fällen zurückgedrängt zu werden und 2. verzögert der grofse Überschufs an Säure die Umwandlung des blauen in das grüne Salz beim Kochen. Dennoch wurde in allen Fällen festgestellt, daß die grüne Modifikation eine entschieden geringere Erniedrigung bedinge, als die blaue.

Zum Schluss ergibt sich, soweit Gefrierpunktsbestimmungen in reinen und in mit Chromihydroxyd gesättigten wässerigen Lösungen, sowie in molar-normalen Schwefelsäurelösungen ein Urteil erlauben, daß immer scheinbar eine entschieden kleinere Anzahl von Molekeln in der grünen Lösung vorhanden ist als in der blauen; und demnach scheint das grüne Salz ein komplexes Kation  $[\text{Cr}_4 \dots]$  zu enthalten. Bei der folgenden Bestimmung der Hydrolyse des grünen Salzes wird angenommen werden, daß das grüne Sulfat das doppelte Molekulargewicht des blauen besitzt.

### Die Hydrolyse von grünem Chromisulfat.

Tabelle 3.

Element:  $\text{H}_2$  | Chromisulfat (grün) |  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  | Kalomelelektrode.

$v$	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}^+]$	$100 x$
12	0.3368	0.2232	0.12360	37.1
16	0.3419	0.2181	0.10050	40.2
24	0.3503	0.2097	0.07233	43.4
32	0.3570	0.2030	0.05572	44.6
40	0.3581	0.2019	0.05333	50.2
64	0.3701	0.1899	0.03342	53.4
128	0.3798	0.1802	0.02286	72.9
200	0.3873	0.1727	0.01706	85.3
256	0.3925	0.1675	0.01393	88.8

In Fig. 1 ist  $x$  als Funktion von  $v$  dargestellt. Bei der Tab. 3 müssen zwei Dinge genau beachtet werden: die Bedeutung von  $x$  und von  $v$ . Alle Untersuchungen von RECOURA, FAVRE, VALSON und WHITNEY,

die früher angeführt sind, führen zu dem Schluss, daß beim Erhitzen der blauen Lösung eine Reaktion zwischen zwei Molekeln in der Weise stattfindet, daß nur  $\frac{1}{3}$  der  $\text{SO}_4$  gefällt werden kann, während der Rest einem komplexen Kation angehört. RICHARDS und BONNET haben gleichfalls gezeigt, daß das grüne Salz wahrscheinlich ein hohes Molekulargewicht besitzt, während die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Gefrierpunktsbestimmungen auch darauf hindeuten, daß aus 2 Molen des blauen Salzes eine Molekel des grünen Sulfats gebildet wurde.  $v$  bedeutet daher das Volumen, welches 1 g-Mol des grünen Sulfats, aber 2 g-Molekel des blauen enthält.

Unter  $x$  ist der prozentische Hydrolysegrad zusammengestellt, berechnet für eine Hydrolyse der zweiten Stufe, d. h. entsprechend einer Reaktion, wie  $\text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AlCl}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ . Diese Werte sind erhalten durch Division der in Prozenten ausgedrückten Hydrolyse für eine Reaktion in erster Stufe durch 2. Der Grund für diese Berechnung wird sich bald ergeben.

Setzt man die obigen Werte von  $x$  in die Gleichung für die zweite Stufe der Hydrolyse ein  $\frac{x^5}{(1-x)v^4} = K_2$ , so erhält man keine Konstante. Wie vorher auf S. 365 auseinandergesetzt, ist diese Gleichung mit Hilfe gewisser vereinfachenden Annahmen abgeleitet, die für solche Lösungen, wie sie hier in Frage kommen, keine Gültigkeit mehr haben. Es ist klar, daß in Lösungen von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$ -Normalität in bezug auf  $\text{H}^+$ -Ion, und mit merklichem Überschuß von  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion beträchtliche Mengen von  $\text{HSO}_4'$  und nicht dissoziierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhanden sein müssen. Es ist nicht möglich gewesen, hierfür eine geeignete Korrektur zu finden wegen der ungenügenden Daten, die zur Verfügung stehen.

In Tabelle 3 ist  $x$  für die zweite Stufe der Hydrolyse berechnet, denn ein Blick zeigt, daß von  $v_{40}$  aufwärts das unmögliche Resultat von über 100% Hydrolyse sich aus der einstufigen Reaktion als Basis für die Berechnung ergeben würde; aber es ist möglich,  $x$  für eine Hydrolyse erster Stufe aus  $v_{12}$  bis  $v_{32}$  zu berechnen, wie in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Unter  $K_1$  ist die Konstante nach der Gleichung (8) für eine Hydrolyse erster Stufe berechnet. Unter  $K$  ist die aus Gleichung (9) berechnete Konstante angeführt, welche, wie gezeigt wurde, eine theoretische Basis für solche Salze wie Aluminium- und Chromsulfat geben kann. In beiden Fällen sind die Konstanten hin-

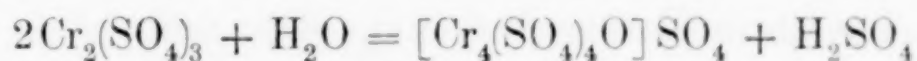


Tabelle 4.

$v$	100 $x$	$K_1 \times 10^2$	$K$
12	74.16	1.10	0.18
16	80.40	0.60	0.21
24	86.78	0.83	0.24
32	89.14	0.63	0.23

reichend zufriedenstellend, um zu zeigen, daß die Reaktion eine einstufige ist.

Die mit  $[H^+]$  überschriebene Spalte in Tabelle 3 zeigt, daß wir nicht mit einer konstanten relativen Menge von Säure zu tun haben, nämlich mit  $\frac{1}{6}$  der gesamten vorhandenen Säure, wie RECOURA und WHITNEY angenommen haben. Tabelle 4 zeigt, daß in den konzentrierteren Lösungen die Reaktion ganz gut dargestellt werden kann als eine gewöhnliche Hydrolyse, während der stetige Fall der Konzentration der  $H^+$ -Ionen in den verdünnteren Lösungen stark zugunsten dieser Annahme spricht. In der folgenden Tabelle sind die Werte der  $H^+$ -Ionenkonzentration angeführt, die sich experimentell ergaben, und daneben die nach der Theorie von RECOURA im Sinne der Gleichung



berechneten Werte.

Tabelle 5.

$v$	$[H^+]$		Differenz	Prozentische Differenz
	gefunden	berechnet		
12	0.12360	0.1666	-0.0430	26
16	0.10050	0.1250	-0.0245	20
24	0.07233	0.0833	-0.0110	13
32	0.05572	0.0625	-0.0068	11
40	0.05333	0.0500	+0.0033	6
64	0.03342	0.0313	+0.0021	7
128	0.02286	0.0156	+0.0072	46
200	0.01706	0.0100	+0.0070	70
256	0.01393	0.0078	+0.0061	70

Bei der Berechnung von  $[H^+]$  muß man sich daran erinnern, daß in einer Lösung, welche in bezug auf das grüne (doppelte) Sulfat molar-normal ist, ein Molekül  $SO_4$  in Form von  $H_2SO_4$  vorhanden sein soll, und daß infolgedessen die Lösung in bezug auf

die früher angeführt sind, führen zu dem Schluss, daß beim Erhitzen der blauen Lösung eine Reaktion zwischen zwei Molekeln in der Weise stattfindet, daß nur  $\frac{1}{3}$  der  $\text{SO}_4$  gefällt werden kann, während der Rest einem komplexen Kation angehört. RICHARDS und BONNET haben gleichfalls gezeigt, daß das grüne Salz wahrscheinlich ein hohes Molekulargewicht besitzt, während die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Gefrierpunktsbestimmungen auch darauf hindeuten, daß aus 2 Molen des blauen Salzes eine Molekel des grünen Sulfats gebildet wurde.  $v$  bedeutet daher das Volumen, welches 1 g-Mol des grünen Sulfats, aber 2 g-Molekel des blauen enthält.

Unter  $x$  ist der prozentische Hydrolysegrad zusammengestellt, berechnet für eine Hydrolyse der zweiten Stufe, d. h. entsprechend einer Reaktion, wie  $\text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AlCl}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$ . Diese Werte sind erhalten durch Division der in Prozenten ausgedrückten Hydrolyse für eine Reaktion in erster Stufe durch 2. Der Grund für diese Berechnung wird sich bald ergeben.

Setzt man die obigen Werte von  $x$  in die Gleichung für die zweite Stufe der Hydrolyse ein  $\frac{x^5}{(1-x)v^4} = K_2$ , so erhält man keine Konstante. Wie vorher auf S. 365 auseinandergesetzt, ist diese Gleichung mit Hilfe gewisser vereinfachenden Annahmen abgeleitet, die für solche Lösungen, wie sie hier in Frage kommen, keine Gültigkeit mehr haben. Es ist klar, daß in Lösungen von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$ -Normalität in bezug auf  $\text{H}^+$ -Ion, und mit merklichem Überschuß von  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion beträchtliche Mengen von  $\text{HSO}_4'$  und nicht dissoziierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhanden sein müssen. Es ist nicht möglich gewesen, hierfür eine geeignete Korrektur zu finden wegen der ungenügenden Daten, die zur Verfügung stehen.

In Tabelle 3 ist  $x$  für die zweite Stufe der Hydrolyse berechnet, denn ein Blick zeigt, daß von  $v_{40}$  aufwärts das unmögliche Resultat von über 100% Hydrolyse sich aus der einstufigen Reaktion als Basis für die Berechnung ergeben würde; aber es ist möglich,  $x$  für eine Hydrolyse erster Stufe aus  $v_{12}$  bis  $v_{32}$  zu berechnen, wie in der folgenden Tabelle geschehen ist.

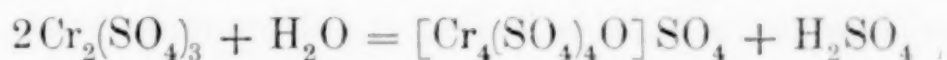
Unter  $K_1$  ist die Konstante nach der Gleichung (8) für eine Hydrolyse erster Stufe berechnet. Unter  $K$  ist die aus Gleichung (9) berechnete Konstante angeführt, welche, wie gezeigt wurde, eine theoretische Basis für solche Salze wie Aluminium- und Chromsulfat geben kann. In beiden Fällen sind die Konstanten hin-

Tabelle 4.

$v$	100 $x$	$K_1 \times 10^3$	$K$
12	74.16	1.10	0.18
16	80.40	0.60	0.21
24	86.78	0.83	0.24
32	89.14	0.63	0.23

reichend zufriedenstellend, um zu zeigen, daß die Reaktion eine einstufige ist.

Die mit  $[H^+]$  überschriebene Spalte in Tabelle 3 zeigt, daß wir nicht mit einer konstanten relativen Menge von Säure zu tun haben, nämlich mit  $\frac{1}{6}$  der gesamten vorhandenen Säure, wie RECOURA und WHITNEY angenommen haben. Tabelle 4 zeigt, daß in den konzentrierteren Lösungen die Reaktion ganz gut dargestellt werden kann als eine gewöhnliche Hydrolyse, während der stetige Fall der Konzentration der  $H^+$ -Ionen in den verdünnteren Lösungen stark zugunsten dieser Annahme spricht. In der folgenden Tabelle sind die Werte der  $H^+$ -Ionenkonzentration angeführt, die sich experimentell ergaben, und daneben die nach der Theorie von RECOURA im Sinne der Gleichung



berechneten Werte.

Tabelle 5.

$v$	$[H^+]$		Differenz	Prozentische Differenz
	gefunden	berechnet		
12	0.12360	0.1666	-0.0430	26
16	0.10050	0.1250	-0.0245	20
24	0.07233	0.0833	-0.0110	13
32	0.05572	0.0625	-0.0068	11
40	0.05333	0.0500	+0.0033	6
64	0.03342	0.0313	+0.0021	7
128	0.02286	0.0156	+0.0072	46
200	0.01706	0.0100	+0.0070	70
256	0.01393	0.0078	+0.0061	70

Bei der Berechnung von  $[H^+]$  muß man sich daran erinnern, daß in einer Lösung, welche in bezug auf das grüne (doppelte) Sulfat molar-normal ist, ein Molekül  $SO_4$  in Form von  $H_2SO_4$  vorhanden sein soll, und daß infolgedessen die Lösung in bezug auf



H-Ion doppelt normal ist, natürlich unter der Annahme, daß vollständige Dissoziation der Säure stattfindet. Die Tabelle zeigt, wie weit RECOURAS Theorie von den tatsächlich beobachteten Werten abweicht. Der Einwurf, daß die mangelhafte Übereinstimmung auf das Fehlen eines Korrektionsgliedes für  $\text{HSO}_4'$  und nichtdissoziierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurückzuführen sei, ist offenbar nicht haltbar, da der Unterschied zuerst negativ ist, und dann positiv wird. Die letzte Spalte zeigt diese mangelhafte Übereinstimmung deutlich, besonders bei den verdünnten Lösungen, obwohl in dieser Gegend das „Korrektionsglied“ die Differenz erhöhen würde. Die letzten beiden Spalten führen beide zu dem Schluss, daß bei einiger Verdünnung zwischen  $v_{32}$  und  $v_{40}$  RECOURAS Schluss ganz richtig ist.

Nun haben sowohl WHITNEY wie RECOURA beide die Menge der Säure durch Zusatz von Natriumhydroxyd bestimmt, hierdurch aber wird das Gleichgewicht verschoben, so daß mehr Säure austritt, bis  $\frac{1}{6}$  neutralisiert ist. Die oben angeführten Versuche zeigen, daß in konzentrierten Lösungen eine einstufige Hydrolyse stattfindet, nach der stöchiometrischen Gleichung



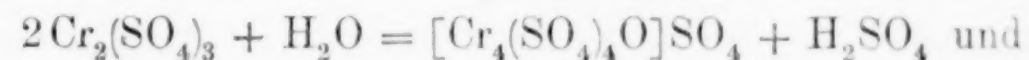
wo  $[x]$  das komplexe Kation bedeutet. Demnach muß bei jedem Versuch die Menge der Säure in Lösungen bis zu  $v_{32}$  (solche Konzentrationen sind von den erwähnten Chemikern benutzt worden) durch Zusatz von Alkali zu bestimmen,  $\frac{1}{6}$  des  $\text{SO}_4$  als freie Säure erscheinen. Für verdünntere Lösungen als  $v_{32}$  ist gezeigt worden, daß die Wirkung eine Hydrolyse zweiter Stufe sein muß, und jeder Versuch, die freie Säure durch Neutralisationsmethoden zu bestimmen, würde dazu führen, daß  $\frac{1}{3}$  der  $\text{SO}_4$  als freie Säure erscheint. In allen Lösungen, die verdünnter sind als  $v_{32}$ , sind, wie Tabelle 5 zeigt, mehr H-Ionen vorhanden als RECOURAS Annahme entspricht und je verdünnter die Lösung, um so größer wird der Unterschied. Bei  $v_{250}$  ist in der Tat 70% mehr freie Säure vorhanden als nach RECOURAS Gleichung sein sollte.

Ein strenger Beweis dafür, daß nicht notwendigerweise  $\frac{1}{6}$  der  $\text{SO}_4$ -Gruppen frei auftritt, wird durch RICHARDS und BONNET sowie durch WHITNEY selbst gegeben. Die ersteren bemerken, daß in einer  $\frac{1}{4}$ -molar-normalen Lösung (molar in bezug auf blaues Sulfat) eine H-Ionenkonzentration von 0.133 anstatt von 0.25 vorhanden ist, d. h. es kommt ein Wasserstoffion auf 3.7 Chromatome, also

ein viel kleineres Verhältniss als das von RECOURA und WHITNEY gefundene.

In seiner Arbeit über diesen Gegenstand hat WHITNEY (l. c.) beschrieben, wie er die H-Ionenkonzentration in einer Lösung von  $v_{11.98}$  (in bezug auf das blaue Salz) bestimmte, nämlich durch Inversion von Methylazetat, wodurch keine Verschiebung des Gleichgewichtes stattfinden kann. Nach seinen durch Leitfähigkeitsbestimmungen erhaltenen Resultaten sollte er eine H-Ionenkonzentration von 0.084 gefunden haben. Seine Konstante für die Verseifung des Azetats durch eine Lösung des grünen Chromisulfats beläuft sich auf 0.00011 und für eine Lösung von Schwefelsäure, die  $\frac{1}{6}$  soviel  $\text{SO}_4$  enthält, als seine Chromisulfatlösung, erhält er 0.000156, d. h. er findet nur  $\frac{110}{156}$  oder 64% der nach RECOURAS Theorie erforderlichen Säuremenge.

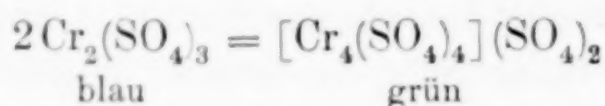
Die Gegenwart des Sauerstoffatoms in RECOURAS Formel für das komplexe Salz  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4\text{O}]\text{SO}_4$  ist rein hypothetisch, und im Lichte neuerer Untersuchungen muß die Auffassung des Mechanismus der Reaktion geändert werden. RICHARDS und BONNET haben gezeigt, daß die Anzahl der von dem komplexen Kation beförderten elektrischen Ladungen gleich der Anzahl der Chromatome im Komplex ist. Dies ist direkt im Widerspruch mit der Formel von RECOURA und WHITNEY  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4\text{O}]\text{SO}_4$ , denn bei dieser ist die Anzahl der Ladungen nur halb so groß wie die der Chromatome im Komplex. Überdies widerlegen ihre Versuche die Theorie von COLSON, daß die Umwandlung des blauen in das grüne Salz verbunden ist mit zwei übereinandergelagerten Hydrolysen, welche durch die Gleichungen



dargestellt werden. Das basische Salz, welches in der konzentrierten Lösung gebildet wird, ist dasselbe wie das hypothetisch von RECOURA angenommene, und dessen Existenz wird durch die Versuche von RICHARDS und BONNET widerlegt. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß ein so durchaus abweichendes und basisches Salz in den verdünnten Lösungen existieren sollte.

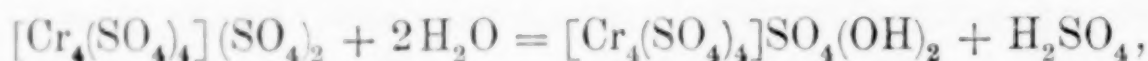
Die beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß die in grünen Lösungen vorhandene Säure am besten dadurch erklärt werden kann, daß man fortschreitende Hydrolyse annimmt, während die Gefrierpunktsbestimmungen darauf hindeuten, daß das grüne Salz ein

höheres Molekulargewicht besitzt als das blaue. Diese Tatsachen legen den Gedanken nahe, daß beim Erhitzen der blauen Lösung die folgende Umwandlung eintritt:

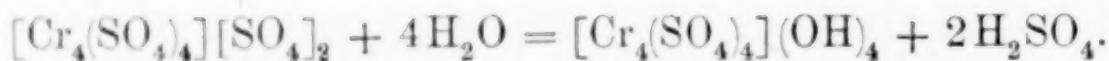


Die Anzahl der Ladungen im komplexen Kation — 4 — ist gleich der Anzahl der Chromatome im Kation. Das Salz hat ein hohes Molekulargewicht, und da es sich aus zwei Molekeln des blauen Sulfats bildet, so sollte man a priori eine kleinere Gefrierpunkts-erniedrigung für das grüne als für das blaue Salz erwarten, und dieses ist in der Tat gefunden worden. Schliesslich ist diese Formel auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche über die Hydrolyse, denn diese zeigen, daß das Anion wenigstens 2  $\text{SO}_4$ -Gruppen enthalten muß, so daß eine Hydrolyse erster und zweiter Stufe stattfinden kann.

Dies grüne Salz  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_2$  wird stark durch Wasser hydrolysiert, und die Menge der freigemachten Säure ist lediglich eine Funktion der Konzentration und der Temperatur; in konzentrierten Lösungen verläuft die hydrolytische Reaktion nach der folgenden Gleichung



und so lange die Lösungen stärker sind als  $v_{40}$ , wird das basische Salz durch die Formel  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)(\text{OH})_2$  dargestellt. Geht aber die Verdünnung über diese Grenze hinaus, so wird auch das zweite  $\text{SO}_4$ -Ion hydrolytisch abgespalten, und zwar nach der folgenden Gleichung



Bei hinreichend großer Verdünnung endlich wird alles vorhandene  $\text{SO}_4$ -Ion hydrolysiert. Von  $v_{32}$  an wird demnach das basische Salz in Berührung mit der Lösung  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{OH})_4$  sein.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, daß COLSON ein grünes basisches Sulfat des Chroms von derselben Formel  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)(\text{OH})_2$  isoliert hat, dessen Existenz wir hier theoretisch abgeleitet haben.

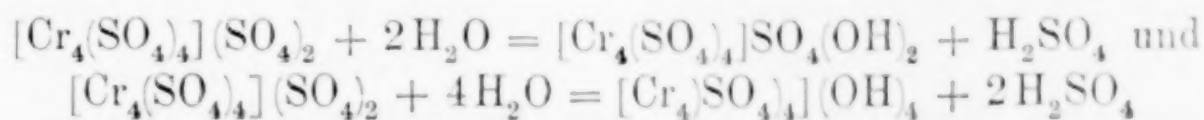
#### Zusammenfassung.

1. Die Hydrolyse des normalen blauen Chromisulfats ist etwas gröfser als die des Aluminiumsulfats.



2. Das grüne Chromisulfat enthält ein komplexes Kation und das Molekulargewicht dieses Salzes ist wahrscheinlich doppelt so groß, als das des blauen Sulfats.

3. Das komplexe grüne Salz hat die Formel  $[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_2$  und ist in wässriger Lösung stark hydrolysiert. Die vorhandene Säure ist allein auf Hydrolyse nach den Gleichungen



zurückzuführen. Die erste Gleichung bezieht sich auf konzentrierte, die letztere auf verdünnte Lösungen.

Zum Schluß wünsche ich die Gelegenheit zu benutzen, um Herrn Professor F. G. DONNAN für seine Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

*Liverpool, The Muspratt Physical and Electrochemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1908.

# Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co.

Von

HENRY GEORGE DENHAM.<sup>1</sup>

Mit 3 Figuren im Text.

## Einleitung.

Zahlreiche Methoden sind zum Messen der Hydrolyse in Salzlösungen benutzt worden. Von ihnen mögen diejenigen erwähnt werden, welche auf der Bestimmung der Inversion des Rohrzuckers, der Hydrolyse von Methylacetat, des elektrischen Leitvermögens, der Gefrierpunktserniedrigung und der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln beruhen. Diese Methoden sind angewendet worden bei den Untersuchungen von LEY,<sup>2</sup> BRUNER,<sup>3</sup> WALKER und ASTON,<sup>4</sup> BREDIG,<sup>5</sup> KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER<sup>6</sup> und CARRARA und VESPIGNANI.<sup>7</sup> BREDIG und FRÄNKEL<sup>8</sup> haben neuerdings eine neue Methode beschrieben, durch die die Konzentration des H<sup>+</sup>-Ions bis hinab zu weniger als  $\frac{1}{1000}$ -Normalität genau bestimmt werden kann, aber nichtsdestoweniger ruft die Gegenwart von Neutralsalzen einen störenden Einfluß hervor.

In der vorliegenden Mitteilung ist die Wasserstoffelektrode benutzt worden, um die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen in wässrigen Salzlösungen zu bestimmen. Diese Methode ist besonders zweck-

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> LEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 193.

<sup>3</sup> BRUNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 133.

<sup>4</sup> WALKER und ASTON, *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 576.

<sup>5</sup> BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 289.

<sup>6</sup> KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER, *Am. Chem. Soc. Journ.* **21** (1898), 1.

<sup>7</sup> CARRARA und VESPIGNANI, *Gazz. Chim. Ital.* **30** II (1900), 35.

<sup>8</sup> BREDIG und FRAENKEL, *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 525.

mäßig, wenn wir mit sehr kleinen H<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen zu tun haben, allerdings ist sie nicht anwendbar auf Salze von weniger edlen Metallen als Wasserstoff, noch bei polyvalenten Kationen (wie Fe<sup>+++</sup>), welche durch Wasserstoff zu Kationen von niedrigerer Wertigkeit reduziert werden. Das Verfahren ist auch unzulässig bei Salzen mit reduzierbaren Anionen wie NO<sub>3</sub>. Im Laufe dieser Untersuchung ist eine Arbeit von BJERRUM<sup>1</sup> veröffentlicht worden, in der dasselbe Verfahren zur Untersuchung der Chromichloridlösungen Verwendung gefunden hat.

### Apparat.

Die benutzte Wasserstoffelektrode war nach dem von WILSMORE<sup>2</sup> benutzten Typus hergestellt worden. Das andere Halbelement bestand aus einer normalen Kalomelektrode (0.560 Volt); Wasserstoff- und Kalomelektrode waren durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat verbunden, durch welche, wie ABEGG und CUMMING<sup>3</sup> neuerdings gezeigt haben, das Flüssigkeitspotential zum Verschwinden gebracht wird. Der übrige Teil des Apparates bestand aus einer Gleitdrahtbrücke, Akkumulator, Cadmiumzelle und LIPPMANN'schem Elektrometer. Die Temperatur der Versuche betrug 25°; sie wurde aufrecht erhalten durch einen geeigneten Wasserthermostaten. Die Lösungen wurden immer hergestellt mit Leitfähigkeitswasser ( $1.2 \times 10^{-6}$  bis  $2.5 \times 10^{-6}$ ), indem die erforderliche Wassermenge auf eine gewogene Menge des Salzes gehebert wurde. Die Lösungen wurden aufgehoben in mit Dampf ausgeblasenen Flaschen aus Jenaer Glas, welche mit einem Natronkalkrohr gegen Eintritt von Kohlendioxyd geschützt waren. Die Flaschen mit diesen Lösungen wurden im Thermostaten aufbewahrt. Um die Konzentration des Wasserstoffions zu bestimmen, wurde die erforderliche Menge der Lösung in den Apparat der Wasserstoffelektrode hineingehebert.

### Messmethode und Theorie.

Das Potential der Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 - \pi_0 = \frac{RT}{F} \log [H^+],$$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 336.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 296.

<sup>3</sup> *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 17.



wo  $\pi_1$  das Potential einer Lösung der Konzentration  $[H^+]$  und  $\pi_0$  das Potential einer in bezug auf  $H^+$ -Ionen normalen Lösung ist.  $R$ ,  $T$ ,  $F$  haben die gewöhnliche Bedeutung. In Übereinstimmung mit dem Beschluß der Kommission für Elektrodenpotentiale der Deutschen Bunsen-Gesellschaft wird hier unter Elektrodenpotential verstanden: Positives Potential der Elektrode — Positives Potential der Lösung. Nehmen wir das absolute Potential der norm.-Kalomel-elektrode zu  $+0.560$  Volt, so können wir nach WILSMORE setzen:  $\pi_0 = +0.277$  Volt, woraus man dann leicht  $[H^+]$  berechnen kann. In einer kürzlich vom Verfasser<sup>1</sup> veröffentlichten Mitteilung ist dies Verfahren für die Untersuchung der Hydrolyse der Salze von Anilinium, Ammonium, Chrom, Aluminium, Thallium, Nickel und Kobalt verwendet worden. Es ist möglich gewesen, einen Einblick zu gewinnen in die Konstitution der basischen Salze oder Hydrate durch Betrachtung der Konstanten, welchen man aus den theoretischen Formeln  $\frac{x^2}{(1-x)v}$ ,  $\frac{x^3}{(1-x)v^2}$  usw. erhält.

In diesen Fällen wiesen die erhaltenen Resultate auf die Tatsache, daß die Hydrolyse zu einem homogenen System führt und daß die gebildeten Hydrate oder basischen Salze sich in wahrer Lösung befinden. Es haben sich jedoch gewisse Anomalien, z. B. bei den Salzen von Zink, Magnesium, Thorium, Cerium insbesondere gezeigt, bei denen die Versuche deutlich die Möglichkeit ergaben, daß in diesen Fällen Pseudolösungen gebildet werden, in denen die basischen Salze oder die Hydrate sich im Zustand kolloidaler Suspension befinden. Die heterogene Natur des Systems hat in gewisser Weise verhindert, daß ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. So zeigten die Messungen der Konzentration des  $H^+$ -Ions, daß diese GröÙe eigenartigen Veränderungen unterliegt und während der Zeit (einen Monat), während welcher die Lösungen gemessen wurden, keinen konstanten Endwert erreicht hatte.

### Experimenteller Teil.

#### Zinksulfat.

Das Salz wurde hergestellt durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser. Die Analysen gaben 33.43 und 33.41%  $SO_4$ , während theoretisch 33.40% vorhanden sind.

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* 93 (1908), 22.

Die folgende Tabelle zeigt, dafs, obwohl die Lösung fast einen Monat lang gemessen wurde, doch die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration nie einen Gleichgewichtszustand zu erreichen schien. In dieser Tabelle, wie auch in allen folgenden, steht in der ersten Spalte das Alter der

Tabelle 1 (Fig. 1).



Element: H<sub>2</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}] \times 10^5$
0	0.5694	-0.0094	11.8
1	0.5531	0.0069	21.8
2	0.5969	-0.0369	3.9
4	0.5578	0.0022	18.2
5	0.5777	-0.0177	8.3
6	0.5787	-0.0187	8.1
7	0.5710	-0.0110	10.9
8	0.6151	-0.0551	1.9
9	0.6136	-0.0536	1.9
11	0.5715	-0.0115	10.9
12	0.5618	-0.0018	15.8
18	0.5527	0.0073	22.4
19	0.5472	0.0128	28.1
20	0.5485	0.0115	26.3
22	0.5563	0.0037	18.6
23	0.5672	-0.0072	12.6
25	0.5705	-0.0105	10.9
26	0.5585	-0.0012	17.4

Tabelle 2.



Element: H<sub>2</sub> | ZnSO<sub>4</sub> | NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}] \times 10^6$
1	0.5906	-0.0306	5
3	0.5664	-0.0064	12.9
4	0.5806	-0.0206	7.4
5	0.5998	-0.0398	3.4
6	0.5733	-0.0133	10
7	0.5800	-0.0200	7.58
8	0.5971	-0.0371	3.9
10	0.5618	-0.0018	15.5
11	0.5594	0.0006	17.4
17	0.5553	0.0047	20.4
18	0.5441	0.0159	37.6
19	0.5526	0.0074	22.4
20	0.5463	0.0137	28.8
21	0.5493	0.0107	25.7
22	0.5457	0.0143	30.2
24	0.5364	0.0236	42.6
25	0.5526	0.0074	22.4

Lösung in Tagen. E.M.K. ist die gemessene elektromotorische Kraft,  $\pi_1$  ist das Wasserstoffpotential der Lösung und  $[H]$  ist die berechnete Konzentration der H-Ionen.

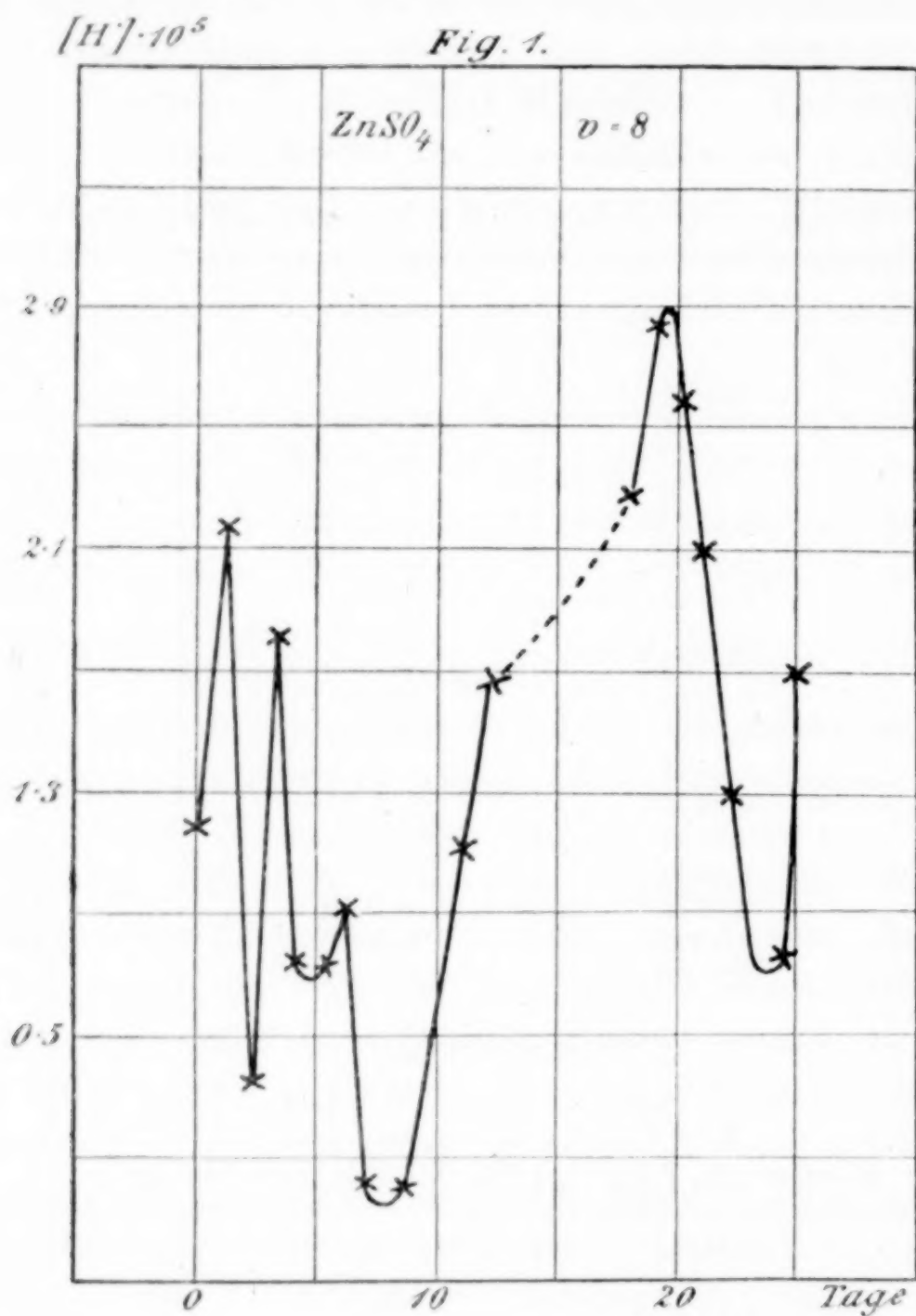


Tabelle 3.

$ZnSO_4$   $v = 16$ .

Element:  $H_2$  |  $ZnSO_4$  |  $NH_4NO_3$  | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[H] \times 10^5$
0	0.572	-0.012	8.1
1	0.553	0.007	2.4
2	0.538	0.022	4.7
3	0.548	0.012	2.9
4	0.544	0.016	3.4
5	0.547	0.013	3.0
7	0.548	0.012	2.9



Tabelle 3 (Fortsetzung).

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[H'] \times 10^5$
8	0.514	0.046	11.2
9	0.516	0.044	10.5
10	0.519	0.041	9.5
11	0.523	0.037	7.9
12	0.525	0.035	7.4
14	0.526	0.034	7.2
15	0.529	0.031	6.3

Fig. 1 zeigt die Änderung von  $[H']$  in der Lösung mit zunehmendem Alter der Lösung. Das Alter in Tagen ist als Abszisse und  $[H']$  als Ordinate gezeichnet. Ähnliche Bemerkungen gelten für die anderen „Zeitkurven“.

Um zu prüfen, ob diese aufsergewöhnlichen Änderungen der besonderen Salzprobe, die verwendet wurde, zukam, wurde MERCK'S chemisch reines Salz mit großer Sorgfalt aus Leitfähigkeitswasser umkrystallisiert. Tabelle 4 zeigt, daß auch hier sich genau dieselben Phänomene zeigen.

Tabelle 4.

 $ZnSO_4$ . $v = 8$ .Element:  $H_2 \mid ZnSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[H'] \times 10^5$
0	0.558	0.002	2.0
1	0.544	0.016	3.5
2	0.543	0.017	3.5
3	0.544	0.016	3.5
4	0.540	0.020	4.1
5	0.542	0.018	3.7
7	0.540	0.020	4.1
8	0.521	0.039	8.5
9	0.517	0.043	10.0
10	0.517	0.043	10.0
11	0.522	0.038	8.5
12	0.529	0.031	6.2
14	0.528	0.032	6.3
15	0.515	0.045	10.5

Weitere Bemerkungen über diese Änderungen werden weiter unten folgen.

### Die Änderung der Hydrolyse von Zinksulfat mit der Temperatur.

Die benutzte Methode zur Bestimmung der Änderung der Hydrolyse von Zinksulfatlösungen mit der Temperatur bestand darin, daß man die Wasserstoffelektrode in einen kleinen Thermostaten setzte, dessen Temperatur leicht erhöht und auch schnell reguliert werden konnte. Die gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat ebenso wie die Kalomelektrode befanden sich außerhalb des Thermostaten. Hierdurch würde eine Thermokraft in der Berührungsfläche von Wasserstoffelektrode und Ammoniumnitrat verursacht werden. Die Gröfse dieser E.M.K. war nicht bekannt, es wurde jedoch angenommen, daß ihr Einfluß auf die Resultate ein regelmässiger wäre, und in keiner Weise die Zwecke stören würde, für welche diese „Temperatur“-Versuche ausgeführt wurden. Dieser Zweck bestand hauptsächlich darin, zu entscheiden, ob die Hydrolyse dieser Lösungen direkt umkehrbar ist oder ob eine dauernde Verschiebung des Gleichgewichtes stattfindet, wenn die Lösung zuerst erhitzt und dann wieder abgekühlt wird. Die Temperatur des Thermostaten wurde von  $25^{\circ}\text{C}$  bis gegen  $100^{\circ}$  erhöht und bei einer Anzahl dazwischen liegender Temperaturen konstant gehalten, um Messungen ausführen zu können. Wenn das Potential für die höchste Temperatur bestimmt war, liefs man den Thermostaten wieder langsam abkühlen und hielt die Temperatur wieder bei einer Anzahl von Punkten konstant, um Messungen auszuführen. „Erhitzungs“- und „Abkühlungs“-Kurven wurden erhalten durch Aufzeichnen der H-Ionenkonzentration gegen die Temperatur in Zentigraden. Bei reversibler Hydrolyse sollten die beiden Kurven zusammenfallen, wenn jedoch irgend welche Verschiebung des Gleichgewichtes stattfände, so müfste sich diese in der Änderung der H-Ionenkonzentration kundgeben. Bei der Berechnung der Resultate muß natürlich darauf geachtet werden, daß  $\frac{RT}{F}$  seinen Wert mit der Temperatur ändert.

In der folgenden Figur, wo diese Resultats eingezeichnet sind, zeigt die Pfeilspitze, ob sich die Linie auf das Intervall  $25-93^{\circ}$  oder  $93-30^{\circ}$  bezieht.

(S. Fig. 2 u. Tabelle 5, S. 385.)

Fig. 2 zeigt, wie weit die Resultate beim Erhitzen von denen beim Abkühlen abweichen: Bei  $87^{\circ}\text{C}$  ist eine um  $20\%$  niedrigere H-Ionenkonzentration beim Abkühlen vorhanden als bei derselben Tempe-

ratur des Erhitzens, und bei 67° C beträgt die Differenz 15%. Die merkliche Abnahme der Hydrolyse beim Kühlen scheint deutlich

$[H] \cdot 10^4$

Fig 2

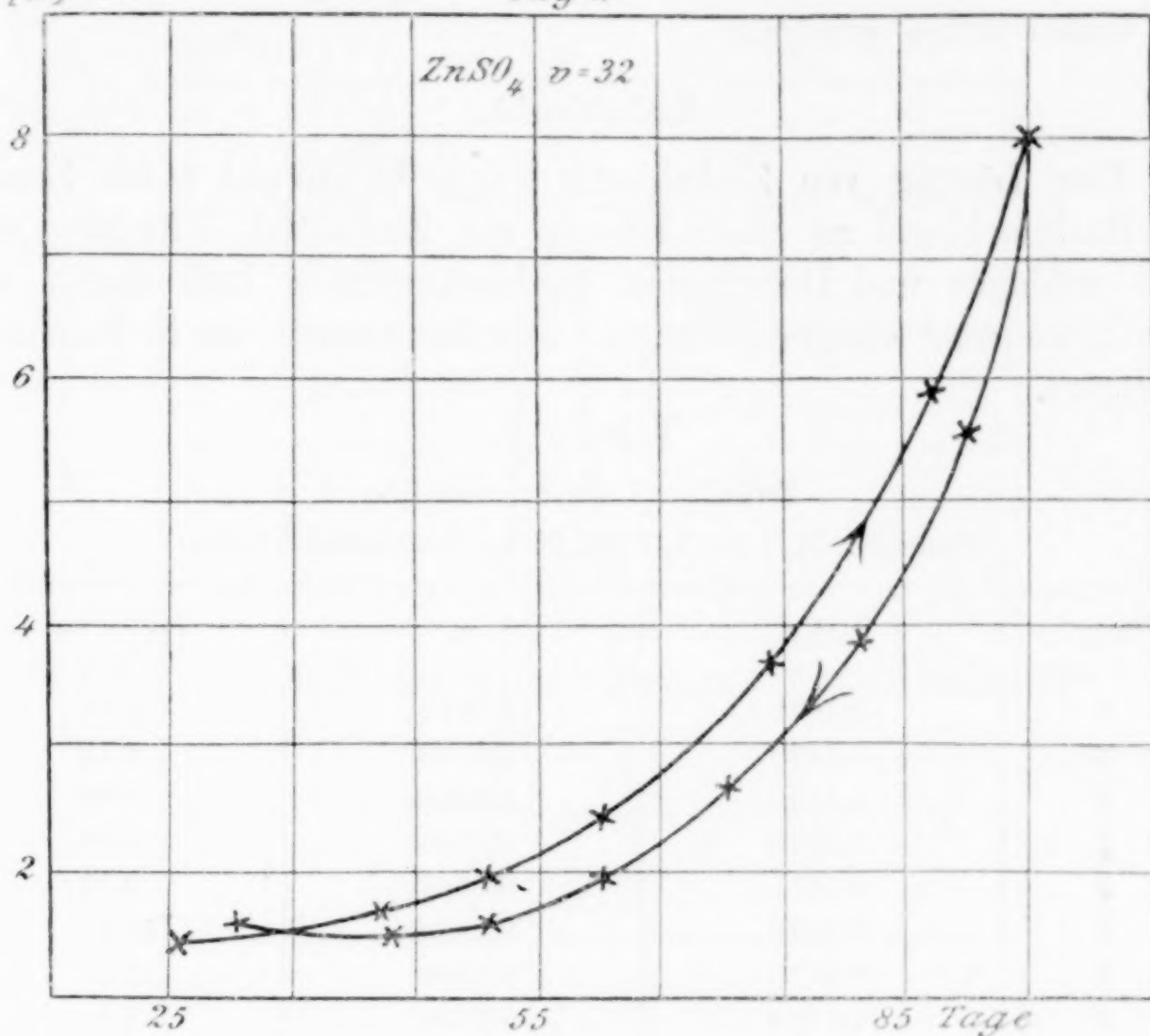


Tabelle 5.

$ZnSO_4$ ,  $v = 32$ .

Element:  $H_2 \mid ZnSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Temp. in °	E.M.K.	$\pi_1$	$[H] \times 10^3$
25	0.5170	0.0430	0.137
38	0.5190	0.0410	0.147
50	0.5220	0.0380	0.185
61	0.5217	0.0383	0.247
74	0.5198	0.0402	0.361
87	0.5123	0.0477	0.615
93	0.5074	0.0526	0.804
90	0.5177	0.0423	0.548
81	0.5225	0.0375	0.388
70	0.5246	0.0354	0.280
60	0.5274	0.0326	0.198
49	0.5225	0.0375	0.176
40	0.5204	0.0396	0.148
30	0.5134	0.0466	0.145



auf den Schlufs hinzuweisen, dafs die ursprüngliche Lösung sich nicht im Gleichgewichtszustande befand, sondern in irgend einer Weise „über“-hydrolysiert war. Die weitere Besprechung dieses Versuches soll weiter unten erfolgen.

#### Zinkchlorid.

Eine Lösung von Zinkchlorid wurde hergestellt durch Zusatz von Bariumchlorid zu einer Lösung von Zinksulfat, Filtration des Niederschlages und Durchleiten kohlensäurefreier Luft durch das Filtrat während einiger Stunden. Der Zeitversuch ist in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6.

$\text{ZnCl}_2$ .  $v = 32$ .  
Element:  $\text{H}_2 \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}'] \times 10^4$
1	0.4951	0.0649	2.18
2	0.4670	0.0930	6.76
3	0.4548	0.1052	10.96
4	0.4675	0.0925	6.60
5	0.4617	0.0983	8.31
7	0.4291	0.1309	30.2
8	0.4314	0.1286	27.5
9	0.4440	0.1160	16.6
12	0.4744	0.0856	5.0
14	0.4568	0.1032	10.2
15	0.4581	0.1019	9.5
16	0.4625	0.0975	8.1

Genau die gleichen Veränderungen zeigen sich hier wie beim Zinksulfat. Die weitere Besprechung erfolgt unten.

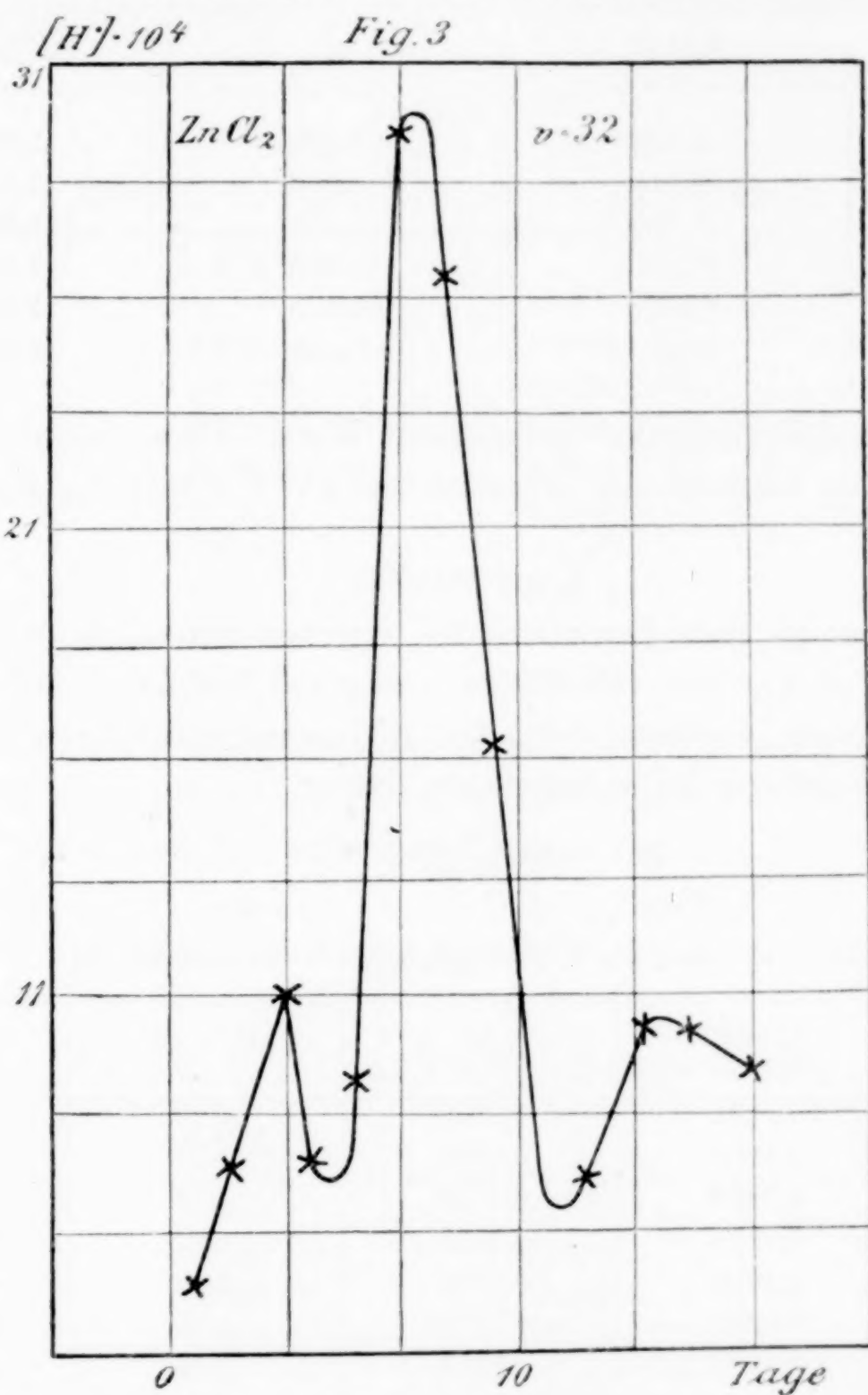
(S. Fig. 3, S. 387.)

#### Magnesiumsulfat.

Bei diesem Salz bemerkt LEY,<sup>1</sup> „Magnesiumsalze zeigen, wie schon aus der völlig neutralen Reaktion hervorgeht, keine Spur von Hydrolyse und verhalten sich auch bei der Inversion wie wirkliche Neutralsalze“. Die Inversionsmethode ist jedoch nur wenig brauchbar, wenn man mit einer Säure zu tun hat, deren Konzentration geringer ist, als  $\frac{1}{4000}$ -Normalität. Die elektrometrische Methode ist sehr viel empfindlicher als irgend eine rein chemische

<sup>1</sup> l. c.

Methode und demnach wurde die Hydrolyse des Magnesiumsulfats gemessen, um zu sehen, wie weit dies Verfahren anwendbar war auf die Messung geringer  $H^+$ -Ionenkonzentrationen. Wegen der



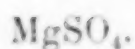
großen Ähnlichkeit zwischen Zink und Magnesiumsulfat schien es gerechtfertigt anzunehmen, daß auch hier ähnliche Veränderungen sich zeigen würden.

Das Salz war hergestellt durch viermaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser.

(S. Tabelle 7, S. 388.)

Das Mittel dieser veränderlichen  $H^+$ -Konzentrationen ergibt 0.0023% Hydrolyse. Dies stimmt sehr gut überein mit dem von

Tabelle 7.



$v = 32$ .

Element:  $\text{H}_2 \mid \text{MgSO}_4 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$  Kalomelelektrode.

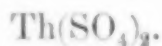
Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}'] \times 10^6$
0	0.609	-0.049	2.69
1	0.622	-0.062	1.62
4	0.599	-0.039	3.98
5	0.599	-0.039	3.98
36	0.600	-0.040	3.92
40	0.614	-0.054	2.18

CARRARA und VESPIGNANI<sup>1</sup> gefundenen Wert. Diese benutzten eine  $\frac{1}{5}$ -mol.-norm. Lösung und erhielten bei 25° C 0.0047 % Hydrolyse.

## Thoriumsulfat.

Das einzige Salz des Thoriums, welches untersucht wurde, ist das Sulfat; es war ein von MERCK bezogenes Präparat. Der „Zeit“-Versuch zeigte wieder, daß die  $\text{H}'$ -Ionenkonzentration mancher Lösungen durchaus keine konstante Gröfse ist.

Tabelle 8.



$v = 64$ .

Element:  $\text{H}_2 \mid \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}'] \times 10^2$	100 $x$
1	0.4092	0.1508	0.72	23.0
3	0.3969	0.1631	1.17	37.4
4	0.3890	0.1710	1.59	45.9
5	0.3871	0.1729	1.72	55.0
6	0.3850	0.1750	1.86	59.5
10	0.3868	0.1732	1.74	55.7
11	0.3924	0.1676	1.40	44.8

Die Änderungen in der  $\text{H}'$ -Ionenkonzentration sind viel regelmäßiger als bei den Zink- und Magnesiumsalzen. Es findet eine stetige Zunahme von  $\text{H}'$  innerhalb 7 oder 8 Tagen statt, worauf dann ein ebenso stetiger Abfall eintritt.

Thoriumsulfat ist viel stärker hydrolysiert als irgend eines der anderen untersuchten Salze. Im Mittel beträgt die Hydrolyse für  $v_{64}$  46 %.

<sup>1</sup> l. c.



**Cerochlorid.**

Es wurde eine Analyse des von MERCK bezogenen Präparates ausgeführt. Das theoretische Verhältnis von Cer zu Chlor ist 1.3188, während gefunden wurde 1.3194.

Tabelle 9.

 $\text{CeCl}_3$ . $v = 64$ .Element:  $\text{H}_2 \mid \text{CeCl}_3 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}'] \times 10^4$
0	0.5631	-0.0031	0.179
1	0.5726	-0.0126	0.123
2	0.5246	0.0354	0.803
4	0.5389	0.0211	0.460
5	0.5212	0.0388	0.918
6	0.5163	0.0437	1.112
7	0.5307	0.0293	0.634
8	0.5539	0.0061	0.256
9	0.5369	0.0233	0.501

Die mittlere  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration für  $v_{32}$  beläuft sich auf 0.0000433 und  $100 x$  wird (für eine Hydrolyse erster Stufe) demnach 0.14 ‰. LEY fand bei derselben Verdünnung und bei 99.7° 0.5 ‰ Hydrolyse.

Tabelle 10.

 $\text{CeCl}_3$ . $v = 32$ .Element:  $\text{H}_2 \mid \text{CeCl}_3 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[\text{H}'] \times 10^4$
0	0.5414	0.0186	0.418
3	0.5382	0.0218	0.469
5	0.5396	0.0204	0.448
6	0.5426	0.0174	0.398
			0.433

**Kobaltchlorid.**

Das Salz war garantiert frei von Nickel; es war so rein, daß weitere Krystallisation nicht die geringste Änderung der Hydrolyse bedingte.

Bei dem „Zeit“-Versuch wurde eine Lösung  $v_{32}$  eine Woche beobachtet. Obwohl die Änderung der Hydrolyse von Tag zu Tag nur sehr gering war, so war sie doch groß genug, um alle Versuche, eine Konstante zu erhalten, zu verhindern.

Tabelle 11.

CoCl<sub>2</sub>. $v = 32.$ Element: H<sub>2</sub> | CoCl<sub>2</sub> | NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[H] \times 10^4$
0	0.5363	0.0237	0.51
1	0.5278	0.0322	0.71
3	0.5285	0.0315	0.69
4	0.5363	0.0237	0.51
5	0.5459	0.0141	0.35
6	0.5391	0.0209	0.46
			0.54

Um einen Näherungswert für den Vergleich zu erhalten, wurde der Mittelwert von  $[H]$  genommen und aus diesem die prozentische Hydrolyse für eine Reaktion erster Stufe zu 0.17% berechnet. Eine Lösung  $v_{10}$  wurde sofort nach ihrer Bereitung gemessen. Die prozentische Hydrolyse berechnete sich aus der E.M.K. (0.5290 Volt) zu 0.11.

#### Änderung der Hydrolyse von Kobaltchlorid mit der Temperatur.

Tabelle 12.

CoCl<sub>2</sub>. $v = 1/2.$ Element: H<sub>2</sub> | CoCl<sub>2</sub> | NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> | Kalomelelektrode.

Temp. in °	E.M.K.	$\pi_1$	$[H] \times 10^3$
26	0.4996	0.0604	0.213
48	0.4917	0.0683	0.523
67	0.4834	0.0766	1.064
84.5	0.4659	0.0941	2.612
91	0.4566	0.1034	3.945
100	0.4382	0.1218	7.943
86	0.4747	0.0853	2.032
70	0.4976	0.0624	0.698
55	0.5074	0.0526	0.329
44	0.5113	0.0487	0.235

Die Unterschiede, welchen man hier begegnet, sind stärker ausgesprochen als gewöhnlich. Bei 86° C ist der Wert der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration beim Erhitzen 28% größer als die bei derselben Temperatur während des Abkühlens erhaltene Zahl; bei 67° C ist der Unterschied auf 42% und bei 50° auf 54% angestiegen. Wie bei dem „Temperatur“-Versuch mit Zinksulfat muß der Schluß

gezogen werden, daß die ursprüngliche Lösung bei  $25^{\circ}$  keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, sondern daß die Hydrolyse langsam zurückging. Diese Reaktion würde sehr beschleunigt werden durch Temperaturerhöhung, und beim Abkühlen auf irgend welche Temperatur würde die Hydrolyse nicht zu dem früher bei derselben Temperatur während des Erhitzens gefundenen Werte zurückgehen, sondern zu einem niedrigeren. Die Lösung würde jetzt dem Gleichgewicht näher sein, als es früher der Fall war. Als ein Beweis zur Stütze dieser Ansicht mag erwähnt sein, daß die Lösung 1–2 Tage alt war. Ein Blick auf den „Zeit“-Versuch für Kobaltchlorid zeigt, daß die  $H^+$ -Ionenkonzentration ein Maximum am zweiten Tage zeigte und dann langsam abnahm, ganz in Übereinstimmung mit der Erscheinung, die der „Temperatur“-Versuch zeigt.

#### Nickelsulfat.

Dieses Salz wurde von Spuren von Säure durch sorgfältige Umkrystallisation befreit. Eine Lösung ( $v = 32$ ) wurde eine Woche lang mit den folgenden Ergebnissen gemessen.

Tabelle 13.

$NiSO_4$ .  $v = 32$ .

Element:  $H_2 \mid NiSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$  Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	$\pi_1$	$[H^+] \times 10^3$
0	0.5031	0.0569	0.186
1	0.4966	0.0634	0.230
3	0.4962	0.0638	0.244
4	0.5023	0.0577	0.192
5	0.5003	0.0597	0.207
6	0.4998	0.0602	0.211

Die Änderung ist hier viel kleiner als bei den anderen geprüften Salzen. Die größte Änderung scheint in den ersten 24 Stunden einzutreten.

#### Diskussion des anormalen Verhaltens von Zink-, Magnesium-, Thorium-, Cer-, Kobalt- und Nickelsalzen.

Die wahrscheinlichste Erklärung des eigenartigen Verhaltens dieser Salze liegt in der Theorie, daß die Hydrolyse zu einem heterogenen, und nicht zu einem homogenen System führt. Zur



Stütze dieser Ansicht kann der folgende Versuch dienen. Eine Lösung von Zinksulfat wurde bei  $25^{\circ}\text{C}$  gemessen; hierauf wurde ein Teil derselben Lösung 2 Stunden lang auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt, plötzlich abgekühlt und wieder gemessen. Es ergab sich nur eine sehr geringe Änderung im Wasserstoffpotential. Als aber der Kolben aus dem Wasserbad herausgenommen wurde, zeigte sich ein deutlicher, flockiger Niederschlag. Mehrfache Wiederholungen desselben Versuches ergaben dasselbe Resultat, nämlich einen geringen Niederschlag, aber nur sehr kleine Änderung des Potentials. Die Tatsache, daß keine große Änderung des Potentials auftritt, führt zu dem Schluß, daß der Niederschlag bereits in kolloidaler Suspension vorhanden gewesen ist, aber sich erst infolge des fortgesetzten Erhitzens abschied.

Die „Temperatur“-Versuche beim Zinksulfat und beim Kobaltchlorid zeigen beide eine verminderte Hydrolyse beim Abkühlen. Dies würde bedeuten, daß die Lösungen dieser Salze nicht schnell den Gleichgewichtszustand erreichen. Die Regelmäßigkeit dieser „Abkühlungskurven“ spricht zugunsten der Ansicht, daß irgend eine langsame Änderung, welche von der Temperatur abhängig ist, Platz greift. Diese Versuche führen zu demselben Schluß, wie die „Zeit“-Versuche, daß nämlich in diesen Lösungen heterogene Systeme vorliegen und nicht homogene.

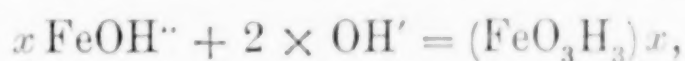
In vielen Fällen hat sich bei LEYS Untersuchung<sup>1</sup> gezeigt, daß die Lösungen keine gute Hydrolysenkonstante ergeben; so stieg z. B. die von ihm für Cerochlorid nach der Inversionsmethode gefundene Konstante  $K$  von 0.00166 auf 0.00343 in 2 Stunden an. Dieser Anstieg bei seinen „Konstanten“ bedeutet, daß in 2 Stunden sich die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration verdoppelt hat. Für Zinkchlorid steigt  $K$  von 0.00088 auf 0.00136, für Bleichlorid von 0.00107 auf 0.00173, und für Lanthanchlorid von 0.00115 auf 0.00216 in 3 Stunden. Diese großen Veränderungen können nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden; denn in vielen Fällen ist LEYS Konstante bemerkenswert gut. LEY hat versucht, die Änderung auf die Wirkung des Glases zurückzuführen, indem er annimmt, daß bei längerem Erhitzen sich etwas Salz herauslöst, dessen Menge genügend groß ist, seine Resultate zu entstellen. An und für sich scheint dies möglich zu sein, bis man bemerkt, daß er eine Kaliumchloridlösung 7 Stunden und eine Bariumchloridlösung ungefähr dieselbe Zeit

<sup>1</sup> l. c.

erhitzt hat, und dann nicht imstande war, eine meßbare Menge Säure zu finden. Wenn aber eine Verunreinigung aus dem Glase die Konstante von Cerochlorid von 0.00166 auf 0.00343 in 2 Stunden erhöht, so sollte er beim Erhitzen der Kaliumchloridlösung während derselben Zeit eine Konstante von wenigstens 0.00177 erhalten haben. Überdies sind die Größen  $K$  für Aluminiumchlorid und -sulfat und für die entsprechenden Berylliumsalze in jeder Weise zufriedenstellend und zeigen kein Ansteigen ihres Wertes infolge der Wirkung irgend einer Verunreinigung. Seine Ergebnisse führen ohne Zweifel zu dem Schluss, daß in dem Falle, wo er eine gute Konstante erhielt, die Hydrolyse zu einem homogenen System führte, daß aber in solchen Fällen, wie bei den Salzen Magnesium, Cer, Thorium, Nickel, Kobalt und Zink das System heterogen ist.

KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER<sup>1</sup> fanden ähnliche Änderungen beim Zink- und Nickelsulfat. Die Konstante, welche sie für Nickelsulfat nach einer Stunde erhielten, war 0.00589 und nach 38.5 Stunden fiel sie auf 0.00054.

Schließlich ist noch die Arbeit von GOODWIN<sup>2</sup> zu erwähnen. Er hat bewiesen, daß die Hydrolyse von Ferrichlorid allmählich fortschreitet. Die Geschwindigkeit der Zunahme steigt stark mit der Verdünnung, aber die fortschreitende Hydrolyse beginnt nicht sogleich, wenn die Lösung bereitet ist. Die Zeit, bevor sie einsetzt, wächst stark mit der Konzentration, und bei konzentrierten Lösungen ist die Zeit, welche zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich ist, sehr groß. Die Erklärung, die er für diese Erscheinungen vorschlägt, ist basiert auf die Gleichung:



wo  $(\text{Fe}(\text{OH}_3))_x$  kolloidales Hydroxyd ist.

Die veränderliche Natur der Hydrolyse von Ferrichlorid ist demnach bewiesenermaßen begründet in der Bildung eines kolloidalen Niederschlages; sie legt die Annahme nahe, daß die Änderungen bei den Zinksalzen gleichfalls in der Bildung ähnlicher kolloidaler Niederschläge ihre Ursache haben.

#### Zusammenfassung.

1. Die Wasserstoffelektrode ist benutzt worden, die Veränderungen der prozentischen Hydrolyse verschiedener Salzlösungen zu

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 1.

verfolgen, und zwar insbesondere beim Zinksulfat und -chlorid, beim Magnesiumsulfat, Cerochlorid, Thoriumsulfat, Nickelsulfat und Kobaltchlorid.

2. In all diesen Fällen ändert sich die  $H^+$ -Ionenkonzentration erheblich von Tag zu Tag und scheint nicht einem Gleichgewichtszustande zuzustreben.

3. Die Änderung der  $H^+$ -Ionenkonzentration ist wahrscheinlich auf die Gegenwart kolloidaler Niederschläge basischer Salze oder Hydrate zurückzuführen.

4. Die prozentische Hydrolyse dieser Salze, berechnet aus dem Mittelwerte der  $H^+$ -Ionenkonzentration, stimmt befriedigend überein mit den von früheren Chemikern gefundenen Zahlen.

---

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor F. G. DONNAN für seine Unterstützung bei den beschriebenen Versuchen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

*Liverpool, The Muspratt Physical and Electro-Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1908.



## Zur Analyse hochprozentiger Gase.

Von

HARTWIG FRANZEN.

Mit 1 Figur im Text.

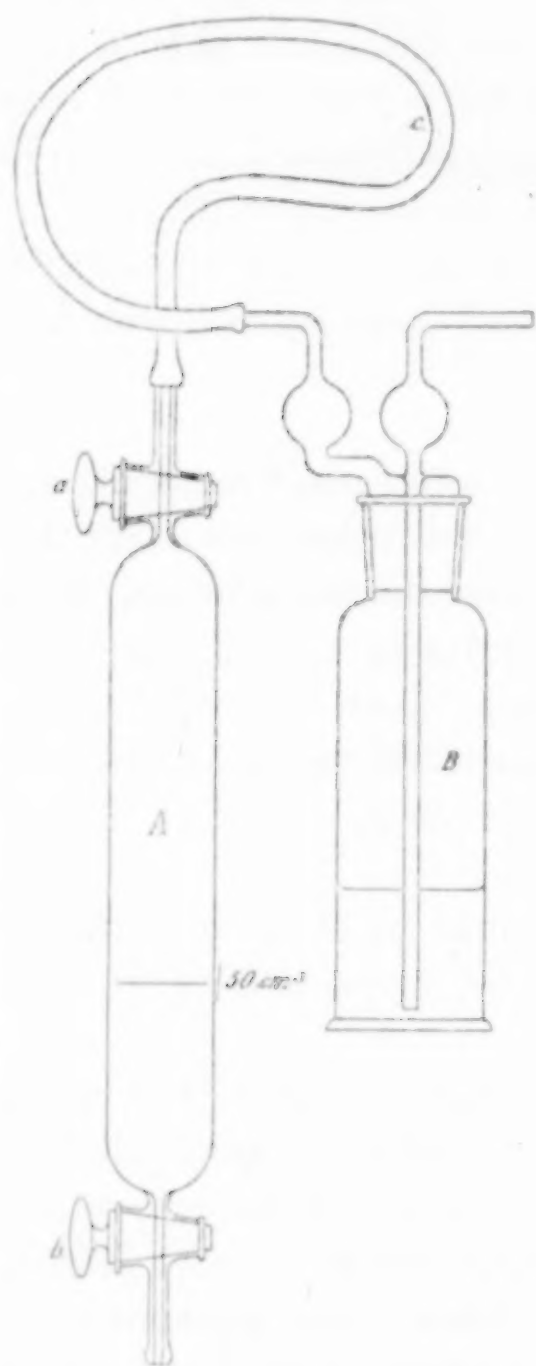
Bei der Analyse hochprozentiger Gase bietet das Sammeln einer größeren Menge des nicht absorbierbaren Gasrestes mit Hilfe der gewöhnlichen gasanalytischen Apparate gewisse Schwierigkeiten. Zum Sammeln des Gasrestes von leichtabsorbierbaren Gasen, wie z. B. Kohlendioxyd haben Hermann THIELE und HANS DECKERT<sup>1</sup> einen einfachen Apparat angegeben; dieser Apparat versagt aber, wenn es sich um die Analyse schwer absorbierbarer Gase, wie z. B. Sauerstoff, handelt.

Zur Gewinnung beliebiger Mengen eines nicht absorbierbaren Gasrestes hat mir folgender, sehr einfacher Apparat gute Dienste geleistet.

Der Apparat besteht aus einem weiten Glasrohr *A* von ca. 150 ccm Inhalt, an welches unten und oben zwei mit gewöhnlichen, einmal durchbohrten Glashähnen *a* und *b* versehene dünnere Glasröhren angeschmolzen sind. Auf dem Glasrohre *A* ist eine Marke, bis zu welcher das Rohr von unten nach oben gerechnet — ca. 50 ccm faßt — angebracht. Zur Ausführung einer Analyse füllt man *A* durch Gummischlauch und Trichter, genau wie bei der Buntebürette, von unten aus vollständig mit Wasser an; verbindet dann die Bombe, welche das zu untersuchende Gas enthält mit einer mit Wasser beschickten Waschflasche *B* und läßt das Gas einige Zeit durchströmen, um die Luft aus *B* zu verdrängen und das Wasser mit dem betreffenden Gase zu sättigen. Wenn alle Luft verdrängt ist, wird die Waschflasche, während das Gas noch

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureindustrie* 13 (1907), 535 und *Zeitschr. angew. Chem.* 1907, Heft 18.

strömt, durch den ziemlich langen Gummischlauch *c*, aus welchem natürlich ebenfalls die Luft entfernt sein muß, mit dem oberen Ansatzrohr von *A* verbunden und die beiden Hähne *a* und *b* geöffnet. Das Gas tritt jetzt durch *a* ein und verdrängt das Wasser, welches bei *b* ausfließt. Wenn das Wasser die Marke 50 ccm erreicht hat,



wird Hahn *a* geschlossen und mit Hilfe einer BUNTESchen Saug- und Druckflasche das Wasser aus *A* entfernt, genau wie beim Arbeiten mit der Buntebürette. Das in einem Schälchen befindliche Absorptionsmittel wird nun aufgesaugt, Hahn *b* geschlossen, Hahn *a* geöffnet, Rohr *A* aus dem Stativ herausgenommen und kräftig geschüttelt. Die Absorption des Gases vollzieht sich rapide, was man an dem schnellen Durchperlen des Gases durch das Wasser der Waschflasche beobachten kann. Das Schütteln wird so lange fortgesetzt, bis der Gasstrom sehr langsam geworden ist. Jetzt ist entweder das Absorptionsmittel verbraucht oder der Raum über dem Absorptionsmittel mit dem nicht absorbierbaren Gase angefüllt. *a* wird nun wieder geschlossen, das Absorptionsmittel auf demselben Wege wie vorhin das Sperrwasser aus dem Rohre entfernt und durch neues ersetzt.

Hahn *a* wird wieder geöffnet und mit dem Schütteln fortgefahren; tritt jetzt kein lebhaftes Durchperlen des Gases durch die Waschflasche mehr ein, so ist der Raum über dem Absorptionsmittel tatsächlich schon mit dem nicht absorbierbaren Gase gefüllt; im anderen Falle wird weiter geschüttelt bis auch die neue Absorptionsflüssigkeit verbraucht ist; dann wird wieder gewechselt und so fort, bis schließlich frisch eingeführtes Absorptionsmittel kein neues Nachströmen des Gases mehr hervorruft. Jetzt ist der Raum über der Absorptionsflüssigkeit sicher mit ca. 100 ccm

von dem nicht absorbierbarem Gase gefüllt. Dieses Gas kann nur in einen der gebräuchlichen gasanalytischen Apparate — HEMPELS Apparate, Buntebürette usw. — überführt und in diesen weiter untersucht werden. Zum Zwecke des Überführens z. B. in eine HEMPELSche Bürette, wird Schlauch *c* von *A* gelöst, an dem freien Ende von *a* mit einer Ligatur ein Stückchen starkwandiger Gummischlauch befestigt und dieser samt dem oberen Ansatzstück von *a* mit Hilfe einer kleinen umgebogenen Pipette<sup>1</sup> mit Wasser angefüllt und durch eine Verbindungscapillare mit einer mit Wasser gefüllten HEMPELSchen Bürette verbunden. Der untere Teil von *b* wird durch einen Gummischlauch mit einer Niveauflasche verbunden, wobei darauf zu achten ist, daß sich keine Luftblasen verfangen, und *a* und *b* geöffnet. Der Quetschhahn an der HEMPELSchen Bürette wird nun geöffnet, das Niveaurohr tief gestellt, die Niveauflasche gehoben und so die gewünschte Menge des Gases überführt.

Verläuft die Absorption eines Gases zu heftig, so wird nicht geschüttelt, sondern *A* in dem Stativ mehr oder weniger schräg zur Vergrößerung der Oberfläche der Flüssigkeit eingestellt, bis die gewünschte Schnelligkeit des Gasstromes erreicht ist. In dieser Weise kann auch verfahren werden, wenn es nicht darauf ankommt, den Gasrest möglichst schnell zu gewinnen. Bei der Untersuchung von Sauerstoff z. B. wird nach Einführung des Absorptionsmittels Rohr *A* wagerecht eingeklammert und das Ganze sich selbst überlassen, bis der Gasstrom ganz langsam geworden ist; dann wird umgeschüttelt und wiederum ruhig stehen gelassen.

Bei der Untersuchung von hochkonzentriertem Sauerstoff darf auf keinen Fall alkalische Pyrogallollösung als Sauerstoffabsorptionsmittel benutzt werden, da ja die Absorptionsflüssigkeit bis zur Erschöpfung ausgenutzt wird und in diesem Falle bei der Einwirkung von Sauerstoff auf alkalische Pyrogallollösung größere Mengen von Kohlenoxyd, welche in den Gasrest hineingelangen und dessen Zusammensetzung verändern, entstehen. Das beste Absorptionsmittel für diese Zwecke, ist die von mir<sup>2</sup> empfohlene alkalische Natriumhydrosulfitlösung, welche bei der Reaktion mit Sauerstoff keine anderen Gase entstehen läßt.

<sup>1</sup> H. FRANZEN, „Gasanalytische Übungen“, Leipzig 1907, S. 10.

<sup>2</sup> *Berichte* 39 (1906), 2069.

*Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1908.



## Eine neue Oxydationsstufe des Palladiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und FRIEDR. MARTIN.

Von den dem Palladium verwandten Metallen sind Sesquioxyde oder Derivate derselben bekannt. Das freie Sesquioxyd des Iridiums zerfällt zwar nach Versuchen von L. WÖHLER und WITZMANN<sup>1</sup> bei höherer Temperatur in Dioxyd und Metall, ist aber als Hydrat bei Zimmertemperatur beständig, wenn auch nicht völlig frei von verunreinigendem Alkali zu erhalten.<sup>2</sup>

Unlängst gelang es BLONDEL<sup>3</sup> eine Sulfatoplatinsesquioxydschwefelsäure darzustellen. Durch Kochen mit verdünntem Alkali erhielt er daraus ein unreines alkalihaltiges Oxyd der annähernden Zusammensetzung eines Sesquioxyds.

Vom Palladium waren bisher weder Sesquioxyd noch Verbindungen dieser Oxydationsstufe bekannt.

Arbeitsplan: Zur Herstellung von Palladiumsesquioxyd lassen sich zwei Wege benutzen, derjenige der Reduktion von Dioxyd und derjenige der Oxydation von Oxydul. Ein dritter Weg, der der Umsetzung eines Salzes mit Alkali, macht die Darstellung solchen Derivates zur Voraussetzung, die dann wiederum durch Reduktion bekannter Dioxydsalze, bzw. Oxydation von Monoxydderivaten erfolgen kann.

### I. Das Palladiumsesquioxydhydrat.

1. Für den Versuch, das Sesquioxyd durch Reduktion aus Dioxyd zu erhalten, wurde die von L. WÖHLER und KÖNIG<sup>4</sup> gefundene Dar-

<sup>1</sup> *Z. f. Elektrochem.* **14** (1908), 97.

<sup>2</sup> WÖHLER und WITZMANN, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908).

<sup>3</sup> *Ann. Chem. Phys.* [8] **6** (1905), 90.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 323; *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 836.

stellungsmethode durch elektrolytisch-anodische Oxydation von Palladiumoxydulnitratlösung benutzt. Um möglichst unzersetzte Substanzen zur Analyse zu haben, wurden die Niederschläge meistens nicht getrocknet, sondern nur zwischen Filtrierpapier abgepreßt und feucht analysiert. Die Analyse erstreckte sich dementsprechend nur darauf, den Sauerstoffgehalt volumetrisch durch zersetzendes Glühen festzustellen.

Der theoretische Sauerstoffgehalt des Dioxyds von 23.10%  $O_2$  wurde selten erreicht, er schwankte meistens zwischen Sesquioxyd- und Dioxydzusammensetzung, war aber auch gelegentlich unter 18.39%  $O_2$ , dem Gehalte des Sesquioxyds.

Um zu prüfen, ob die Zersetzung des Dioxyds, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam erfolgt,<sup>1</sup> bei der Zusammensetzung des Sesquioxyds halt macht, ob also eine geringere Sauerstofftension desselben seine Herstellung unter bestimmten Bedingungen ermöglicht, wurde eine Substanz mit 19.60%  $O_2$ -Gehalt (1) in Wasser suspendiert und gefunden, daß Dioxyd sich unter Wasser stetig zersetzte, bis schließlic nach fünfzigtägigem Stehen Oxydulgehalt erreicht war (2).

Ein Dioxyd mit 2% Alkali (3) zersetzte sich trotz dieses Alkali-gehaltes<sup>2</sup> bis weit unter Sesquioxydzusammensetzung freiwillig beim Stehen unter Wasser (4).

Bei dem atmosphärischen Sauerstoffdruck von  $\frac{1}{5}$  Atm. ist also aus Dioxyd das Sesquioxyd durch Zersetzung nicht zu erhalten. Auch reiner Sauerstoff und selbst Sauerstoff von 80 Atm. Druck vermag bei Zimmertemperatur im Autoklaven die Dissoziation von Oxyd nicht zu verhindern. Nach zwei Monaten war der Gehalt auf 17.16% (5) gesunken. Die Geschwindigkeit der Zersetzung war, wie natürlich, unter diesem hohen Druck eine geringere.

	met. Pd	g $O_2$	% $O_2$	% Alkali	ber. f. PdO:
1.	0.1052	0.0256	19.60		
2.	0.1019	0.0149	12.80		13.06 % $O_2$
3.	0.0677	0.0166	19.72	1.86	
4.	0.0915	0.0174	16.00	1.85	
5.	0.0582	0.0121	17.16		

Es entsteht dabei die Frage, ob überhaupt aus Dioxyd ein Sesquioxyd als Zwischenstufe entstehen kann. Hat nämlich das Sesquioxyd einen höheren Sauerstoffdruck als Dioxyd, entsteht es

<sup>1</sup> L. WÖHLER und KÖNIG, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 332.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 327.

wie dieses also endoenergetisch, aber mit größerem Aufwand an Energie als das Dioxyd, so wie es von L. WÖHLER und W. WITZMANN<sup>1</sup> für das Sesquioxyd bzw. Dioxyd des Iridiums festgestellt wurde, so ist die Gewinnung des Sesquioxyds aus dem Dioxyd durch direkte Sauerstoffentziehung ausgeschlossen. Vielmehr wird das Sesquioxyd alsdann, wie stets die mittlere Oxydationsstufe höheren Sauerstoffdruckes, freiwillig in die beiden extremen Seitenstufen niedrigeren Druckes zerfallen, also zu Dioxyd und Oxydul:  $\text{Pd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PdO}_2 + \text{PdO}$ , während es andernfalls als Mittelstufe mittleren Druckes aus den beiden Seitenstufen höheren bzw. niederen Druckes freiwillig sich bilden wird:  $\text{Pd}_2\text{O}_3 \leftarrow \text{PdO}_2 + \text{PdO}$ .

2. Es wurde daher als aussichtsreicher der zweite Weg, der der Oxydation von Oxydul gewählt, weil die Anwendung hohen elektrolytisch-anodischen Sauerstoffdruckes auch die Darstellung eines nur vorübergehend beständigen Sesquioxyds gestattet, wenn seine Zerfallgeschwindigkeit genügend klein sich erweist. In der Tat schien dieser Weg sehr aussichtsreich dadurch, daß bei der Darstellung von Dioxyd nach WÖHLER und KÖNIG bei kurzer Elektrolysendauer wir außerordentlich häufig Produkte von annähernd dem Sauerstoffgehalt des Sesquioxyds erhielten, so daß die Vermutung nahe lag, daß primär sich das Sesquioxyd bildet, das durch weitere Reaktion erst zum gewünschten Dioxyd wird.

Die frühere Angabe, daß bei dieser Darstellung von Dioxyd durch anodische Oxydation die Ausgangslösung von Palladiumnitrat nur wenig sauer sein soll, bedarf übrigens einer Berichtigung. In ganz neutraler Lösung tritt natürlich Hydrolyse des Oxydulnitrats ein. Aber auch bei nur schwach saurer Lösung ist die Oxydation gering und steigt sogar mit zunehmendem Säuregehalt.

Eine ganz neutrale Lösung von Palladiumoxydulnitrat wurde unter Eis-Salz-Kühlung elektrolysiert. Dabei fiel ein grauer, seidenglänzender Niederschlag aus — Krystalle waren unter dem Mikroskop nicht zu erkennen — der sich als salpetersäure- und salpetrigsäurehaltiges Oxydul erwies. Die Lösung war indessen dunkler und infolge Diffusion der Säure von der Kathode saurer geworden. Bei fortgesetzter elektrolytischer Oxydation des Filtrats fiel nach 2 Stunden schliesslich ein schwarzbrauner Niederschlag, dessen Sauerstoffgehalt aber unter weit unter demjenigen der Sesquioxydzusammensetzung lag (7). Das nunmehr stärker sauer gewordene Filtrat wurde weiter elektrolysiert, wobei raschere Fällung eintrat und der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Produktes wuchs (8). Bei der weiteren Oxydation der nicht erschöpften Filtrate, die im Laufe der Elektrolyse durch hydrolytische Spaltung von Nitrat sowohl als auch durch Diffusion der Salpetersäure aus dem Diaphragma ziemlich stark sauer geworden waren, wurde ein nunmehr schokoladenbrauner Niederschlag erhalten, der jeweils die konstante Zusammensetzung von Sesquioxyd hatte (9) u. (10).

<sup>1</sup> l. c.



	met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	ber. für Pd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
7.	0.0550	0.0106	16.38	18.39 % O <sub>2</sub>
8.	0.0777	0.0168	17.74	
9.	0.0233	0.0053	18.43	
10.	0.0432	0.0096	18.25	

In schwach saurer Lösung erfolgt nur dadurch Oxydation, daß man durch starke Kühlung das Wasser zum Gefrieren und die Säure dadurch zur Anreicherung bringt. Die Niederschläge enthalten aber dann meist etwas Oxydul, jedenfalls durch freiwillige Zersetzung von Sesquioxyd entstanden, infolge der langen Dauer des Versuchs. Der Sauerstoffgehalt fällt immer etwas zu niedrig aus (11), (12), (13).

	met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>
11.	0.0880	0.0180	16.99
12.	0.05715	0.01047	15.48
13.	0.1040	0.02645	17.75

Eine gewisse Säurekonzentration ist daher, wie zur anodischen Oxyd-darstellung des Bleis, so auch hier unbedingt erforderlich.

Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermaßen:

Ca. 1 g metallisches Palladium löst man in konzentrierter Salpetersäure in möglichst geringem Überschufs, verkocht die nitrosen Dämpfe und verdünnt nach dem Filtrieren mit Wasser und ca. 30 cm <sup>2</sup>/<sub>1</sub> norm. Salpetersäure auf ca. 75 ccm. Die Lösung von lichtroter Farbe wird nun in einer Kältemischung auf ca. 8° C abgekühlt, wobei Eisausscheidung in der Lösung stattfindet. Die dadurch bedingte Erhöhung des Säuregehaltes läßt die Lösung beim Elektrolysieren mit 0.5 Amp./qcm des Elektroden-Platindrahtbündels rasch dunkel werden. Nach einiger Zeit wird die Lösung trübe, nimmt das Aussehen kolloidaler Suspension an und nach einer Stunde, oft schon früher, tritt eine Fällung ein, die sich in wenigen Minuten stark vermehrt. Der braune Niederschlag wird sogleich, nachdem er ausgefallen ist, abfiltriert und die adhärierende Salpetersäure ausgewaschen (Diphenylaminreaktion). Bei steter Eiskühlung während des Auswaschens mit Eiswasser ergab sich immer ein dem Sesquioxyd genau entsprechender Sauerstoffgehalt. Das erhaltene Sesquioxydhydrat ist dabei völlig frei von Salpetersäure zu erhalten.

	met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	ber. für Pd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14.	0.0477	0.0171	18.33	
15.	0.0672	0.0152	18.47	18.39 % O <sub>2</sub>
16.	0.0446	0.0101	18.48	
17.	0.0544	0.0122	18.31	

Dieses Sesquioxid erhält man allerdings nur dann, wenn man den Niederschlag direkt nach der Ausfällung abfiltriert. Läßt man ihn in der Lösung und elektrolysiert weiter, so tritt eine sichtbare Veränderung desselben ein, er wird zu Dioxid. — Das reine Sesquioxid fällt nämlich als voluminöser, sehr wasserreicher Niederschlag aus. Bei der Weiterelektrolyse aber geht er langsam aus diesem flockigen in einen dichteren, mehr sandähnlichen Zustand über; er wird wasserärmer, gewinnt dabei einen Stich ins Rötliche, wie ihn Dioxid besitzt, das durch Fällern mit Soda aus Kalium-Palladiumchlorid und darauffolgendes Behandeln mit  $\frac{1}{10}$  norm. Schwefelsäure zu bekommen ist. In mäßig saurer Lösung geht diese Verwandlung in Dioxid nur langsam vor sich. So wurde ein Sesquioxid (mit 18.4%  $O_2$ ) in der Lösung, in der es entstanden war,  $\frac{3}{4}$  Stunden (18), ein anderes  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang der Elektrolyse unterzogen, wobei der Sauerstoffgehalt von 18.4% langsam aber deutlich zunahm (19).

	met. Pd	g $O_2$	% $O_2$
18.	0.0737	0.0174	19.10
19.	0.1052	0.0256	19.60

Schneller erhält man Dioxid, wenn man von vornherein von einer stark sauren Lösung ausgeht. Aus einer Lösung, die  $\frac{2}{1}$  norm. salpetersauer war, wurde nach ca.  $1\frac{1}{2}$  stündiger Elektrolyse ein Dioxid fast theoretischen Gehaltes, und zwar salpetersäurefrei erhalten (20). Aus stark ( $\frac{5}{1}$  norm.) salpetersaurer Lösung fiel beim Elektrolisieren allerdings auch Dioxidhydrat, das aber salpetersäurehaltig war (21).

	met. Pd	g $O_2$	% $O_2$	ber. für $PdO_2$ :
20.	0.0611	0.0177	22.45	23.05 % $O_2$
21.	0.0721	0.0214	22.90	

Das Primärprodukt der Elektrolyse ist daher das Sesquioxidhydrat, aus dem erst sekundär das Dioxid entsteht, entweder durch Sauerstoff höheren Potentials als unbeständigeres Oxyd, oder durch einfachen Zerfall des unbeständigeren Sesquioxids höheren Potentials in die zwei extremen Stufen niederen Sauerstoffdruckes. Die erstere Annahme bringt die schwierige Vorstellung mit sich, das unlösliche, primär ausgefallene Sesquioxid durch Elektroendosmose an die Anode zu schaffen zwecks weiterer Oxydation und Entwässerung. Die zweite dagegen deutet durch den Zerfall und die Auflösung des dabei entstandenen Oxyduls in

Salpetersäure zu weiterer Oxydation auch befriedigend die Mitwirkung des Stromes und der Salpetersäure, da beide bekanntlich wasserentziehend wirken, und der Wassergehalt in gleicher Weise wie der Alkaligehalt die Beständigkeit vieler Oxyde erhöht, ihren Zerfall daher behindert; z. B. bei Chromsäureanhydrid, Chromdioxyd,<sup>1</sup> Mangandioxyd, Iridiums Sesquioxyd u. v. a.

Um zu entscheiden, wie die Bildung von Dioxyd aus Sesquioxyd erfolgt, wurde ein frisch hergestelltes, ausgewaschenes Sesquihydroxyd in Salpetersäure derselben Konzentration, wie sie die Mutterlösung aufwies, eingetragen und Strom hindurchgeleitet. Dabei färbt sich dieselbe schnell gelb, von gelöstem Oxydul herrührend, das mittels Sodafüllung als solches durch die hellgelbe Farbe und den Mangel an Chlorentwicklung mit Salzsäure nachgewiesen werden kann, während der suspendierte Niederschlag allmählich die rötliche Dioxydfarbe annimmt. Demnach geht die Dioxydbildung derart von statten, daß sich Sesquioxyd bei fortgesetzter Elektrolyse spaltet in Dioxyd und Oxydul, welches letzteres durch Salpetersäure herausgelöst und weiter oxydiert wird. In der Tat findet eine Weiteroxydation von Sesquioxydsuspension in  $\frac{2}{1}$  norm. Natronlauge in nicht nennenswertem Betrage statt, da sich Oxydul in dem Alkali nur in minimaler Menge zu lösen vermag (22)

met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>3</sub>	ber. für Pd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
22. 0.0590	0.0133	18.30	18.39 % O <sub>2</sub>

Die Oxydation des Palladiumoxyduls in salpetersaurer Lösung findet demnach in einer anderen Stufenfolge statt als dies nach FOERSTER<sup>2</sup> bei der anodischen Oxydation von alkalischem Nickel-oxydul im Edisonakkumulator der Fall ist. Hier bildet sich zuerst aus Oxydul unter dem Zwang anodischen Sauerstoffdruckes das leicht zersetzliche Dioxydhydrat, das unter Sauerstoffabgabe freiwillig in Sesquioxydhydrat übergeht. Aus Palladiumnitrat dagegen entsteht primär Sesquioxydhydrat; aus diesem erst erfolgt durch Spaltung Dioxyd und Oxydul.

Die Oxydation von Palladiumoxydul zu Sesquioxyd gelingt in  $\frac{1}{2}$  norm. salpetersaurer Lösung ebenso gut durch Ozon, hier wie dort sinnfällig nachweisbar durch Bildung des weiter unten beschriebenen, charakteristischen, schwarzgrünen Cäsiumsalzes. Bei längerer Oxydationsdauer bildete sich auch hier ein Dioxyd (23).

<sup>1</sup> L. WÖHLER und P. WÖHLER, *Zeitschr. phys. Chem.* 1908.

<sup>2</sup> *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 414.



met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	ber. für Pd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
23. 0.0354	0.0086	19.56	18.39 % O <sub>2</sub>

Dagegen gelingt die Oxydation von Palladiumoxydul in salzsaurer Lösung mit Ozon nur dann, wenn die Lösung nur ganz geringe Mengen freier Salzsäure enthält und auch dann nur langsam. Die beobachtete Notwendigkeit von Salpetersäure, und zwar in größerer Konzentration ist durch die leichtere hydrolytische Spaltbarkeit des Nitrats im Vergleich zum Chloridkomplex zu kolloidal gelöstem Palladiumoxydulhydrat bedingt. Die Salpetersäure der Nitratlösung dient wie bei der anodischen Oxydation zum Ausflocken des als Kolloid gebildeten Sesquioxys. Abgesehen davon, daß das Ultramikroskop deutlich diesen kolloidalen Charakter der Palladiumnitratlösung erkennen läßt, wie wir feststellen, ergibt sich die Bedingung kolloiden Ausgangsproduktes aus folgendem Versuch: Zwei Palladiumnitratlösungen wurden so hergestellt, daß zur ersten metallisches Palladium mit überschüssiger Salpetersäure kalt behandelt, darauf bis zu einem gewissen Grade verdünnt wurde, für die zweite überschüssiges Metall mit Salpetersäure gekocht wurde, so daß Hydrolyse und Kolloidbildung eintrat. Schließlich wurde letztere Lösung auf dieselbe Säurekonzentration wie die erste gebracht. Beim Durchleiten von Ozon ging der Gasstrom zuerst durch die ungekochte, dann durch die zweite, gekochte aber ebenfalls völlig klare Lösung. Die hydrolysierte Lösung ließ alsbald einen starken Niederschlag fallen, während die erste kaum nennenswerte Trübung durch Oxydation zeigte.

3. Als dritter Weg zur Darstellung von Sesquioxyd war noch die Zersetzung eines Doppelsalzes der Sesquioxydstufe mit Alkali zu untersuchen, analog der Gewinnung von Dioxyd aus Kaliumpalladiumchlorid. Es gelang zwar ebensowenig aus dem Chloriddoppelsalz des Dioxyds die Sesquiverbindung durch Reduktion zu gewinnen, wie aus dem Dioxyd das Sesquioxyd herzustellen war; wohl aber konnten wir durch Oxydation der Chlorürverbindung zum krystallisierten Sesquichloriddoppelsalz gelangen, das noch beschrieben werden wird. Es war indessen nicht möglich, daraus ein Sesquioxyd mit auch nur annähernd theoretischem Sauerstoffgehalt zu gewinnen, infolge seiner großen Zersetzlichkeit, die, wie gerade aus diesem Versuche erhellt, diejenige des Dioxyds sichtlich übersteigt. In stark gekühlte Sodalösung wurde, wie bei der Dioxydherstellung, das Alkalichloriddoppelsalz des Palladiumsesquichlorids eingetragen. Es entstand eine dunkelrote, vollkommen klare Lösung,

die beim Hinzufügen von Eiswasser langsam ein schokoladebraunes Oxydhydrat fallen liefs, das mit Eiswasser ausgewaschen wurde. Es enthielt jedoch neben 6% Alkali nur 15% Sauerstoff, statt der erwarteten 18.4% (24).

	met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>
24.	0.0623	0.0111	15.13

#### Eigenschaften des Palladiumsesquioxys.

Palladiumsesquioxidhydrat ist bei seinem Entstehen eine Substanz von schokolade- bis kaffeebrauner Farbe, beim Stehen unter Wasser, ja selbst schon beim Auswaschen wird das Aussehen dunkler und geht in braunschwarz über, wohl ähnlich den Oxydhydraten des Platins<sup>1</sup> infolge Wasserverlust.

Der Sauerstoff wird, wie erwähnt, freiwillig und leicht bis zur Oxydulstufe abgegeben.

So zersetzte sich im Hochsommer ein Sesquioxid bei Zimmertemperatur schon in 4 Tagen bis zu 1% über Oxydulsauerstoffgehalt (25); selbst beim langen Auswaschen mit Eiswasser findet schon geringe Sauerstoffverminderung statt. [(26) Vorher, (27) nachher.] Ebenso verhält sich die Substanz beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Nach 4tägigem Stehen war der Oxydsauerstoffgehalt schon fast auf die Hälfte reduziert, trotzdem die Substanz noch einen Wassergehalt von 20% aufwies. [(28) Vorher, (29) nachher.]

	met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	ber. für Pd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
25.	0.0664	0.01167	14.28	18.39% O <sub>2</sub>
26.	0.0446	0.0101	18.48	
27.	0.0586	0.0128	17.95	
28.	0.0446	0.0101	18.48	
29.	0.0668	0.0127	15.99	

Die freiwillige Dissoziation hat also das Sesquioxid mit dem Dioxid gemeinsam. Nach Versuch (5) geht diese Zersetzung sogar unter einem Sauerstoffdruck von 80 Atm. bei Zimmertemperatur von statten. Die Tension des Oxydsauerstoffes ist also bei Zimmertemperatur über 80 Atm., das heisst Sesquioxid und Dioxid sind jedenfalls unter gewöhnlichen Bedingungen stark endoenergetische Verbindungen, während durch Salzbildung, mit Alkali z. B. zu Palladat, beständige Verbindungen entstehen. Die Rolle des Alkali kann auch von Wasser übernommen werden, doch mit dem Unterschied, dafs es einen viel geringeren Einflufs zeigt, so dafs die Hydrate im Gegensatz zu den Palladaten noch endoenergetisch sind, sich freiwillig, wie oben gezeigt, bis zu Oxydul zersetzen.

<sup>1</sup> L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 436.

Mit dem endoenergetischen Charakter der Oxydhydrate im Einklang steht ihr merkwürdiges Verhalten beim Erhitzen, wobei sie spratzen und unter Erglühen ihren Sauerstoff abgeben. Erhitzt man sowohl ein im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes als auch ein zwischen Filtrierpapier nur abgepresstes Oxyd einigermaßen rasch, so tritt ein Erglühen der ganzen Substanz ein. Es kann sich vom schwachen Aufleuchten bis zum heftigen Aufwirbeln und Umherschleudern der Substanz steigern. Trocknet man nämlich Oxyd, gleichgültig ob über Schwefelsäure im Vakuum oder durch Wärme, so entsteht eine sehr harte, krustige Substanz, die nur durch festen Schlag zerteilt werden kann. Die Bruchflächen zeigen dabei starken Glasglanz, und nur schwer ist ein einigermaßen feines Pulver zu erzielen. Erhitzt man ein solches trockenes Oxyd, so geht zunächst darin enthaltenes Wasser fort; es bildet sich dabei ein Spannungszustand heraus, der durch die oben erwähnte Krustenbildung stark begünstigt wird. Steigt nun die Temperatur rasch an, so löst sich dieser Zustand der Spannung explosionsartig aus, indem das Ganze zu einem feinen, schwarzen Pulver unter Aufblitzen zerfällt. Bei diesem Sprühen gibt die Substanz ihren Oxydsauerstoff vollständig ab. Die Energieentwicklung ist aber so stark, daß auch das Produkt der Zersetzung, das Palladiumoxydul, noch zum geringen Teil zersetzt wird, was schon an der oberflächlich metallischgrauen Farbe des entstehenden Rückstandes zu bemerken ist (30). Der Wassergehalt der gespratzten Substanz betrug immerhin noch 7.4 %.

met. Pd	g O <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	ber. für PdO:
30. 0.0545	0.0075	12.13	13.06 % O <sub>2</sub>

In seinem Verhalten Säuren und Basen gegenüber steht Sesquioxyd fast direkt neben Dioxyd. Es ist wie dieses im allgemeinen nur träge löslich, selbst in frisch gefälltem Zustand. Verdünnte Salpetersäure löst kalt selbstverständlich Sesquioxyd nicht; es fällt ja aus salpetersaurer Lösung aus. Man kann sogar das Sesquioxyd zur Fällung bringen, wenn man die kolloidal aussehende Lösung, die bei der Elektrolyse von Palladiumnitrat entsteht, durch gekühlte konzentrierte Salpetersäure zum Flocken bringt. Selbst in Salpetersäure vom\* spezifischen Gewicht 1.4 ist Sesquioxyd nur in geringem Maße in der Kälte löslich. Frisch gefälltes Sesquioxyd in  $\frac{2}{1}$  norm. Schwefelsäure ist so gut wie unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure tritt erst nach geraumer Zeit unter Sauerstoffentwicklung



Lösung ein. In salpetriger Säure löst es sich indessen infolge ihrer Reduktionswirkung leicht zu Oxydulnitrat. — In Soda ist Sesquioxyd, wie zu erwarten, nicht löslich; selbst in Kalilauge 1:1 lösten sich erst nach 2tägigem Stehen geringe Mengen. Beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln tritt natürlich Zersetzung der Substanz zu Oxydul ein mit entsprechendem Verhalten des Produktes. Über die Einwirkung von Salzsäure soll in folgendem berichtet werden.

## II. Das Chlorid des Sesquioxys und seine Alkalichloropalladate.

In Salzsäure löst sich Palladiumsesquioxyd spielend, und zwar bei Zimmertemperatur unter Chlorentwicklung. Bei starker Kühlung entsteht eine braunrote Lösung von Palladiumsesquichlorid. Ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß in dem als Sesquioxyd angesprochenen primären Produkt der Elektrolyse in starker Säure jeweils nur ein zufällig äquimolekulares Gemisch von Oxydul und Dioxyd vorliegt, sowohl durch die stets gleiche Zusammensetzung und die einheitliche schokoladebraune Farbe, als auch die geringe Löslichkeit in konzentrierten Säuren, sowie durch die verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeit (Versuch 24), so ist doch ein einwandfreier Beweis nur dadurch zu führen, daß man das fragliche Oxyd quantitativ in ein einheitliches Salz charakteristischer Eigenschaften überführt, aus dem es mit seinen eigentümlichen Fähigkeiten wieder gewonnen werden kann. Die Lösung des Sesquichlorids ist infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit und schwierigen Reingewinnung weniger dafür zu verwenden, als vielmehr seine Alkalichloriddoppelsalze, die gut krystallisieren und aus dem Chlorid durch Zufügung von Alkalichlorid entstehen, wie aus Dichlorid das leicht lösliche, doppelbrechende  $\text{Me}_2\text{PdCl}_4$ , aus Tétrachlorid das reguläre oktaedrische  $\text{Me}_2\text{PdCl}_6$ . Zu seiner Darstellung wurde daher Sesquioxyd mit Chlorkalium unter Eiskühlung gemischt, einige Tropfen Salzsäure zugegeben und unter dem Mikroskop die entstehenden Krystalle betrachtet. Deutlich vermag man dabei zwei Arten von Krystallen zu unterscheiden, die langen, doppelbrechenden Nadeln von  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  und die Oktaeder von  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ . Es wurde daher versucht, den wahrscheinlichen sekundären Zerfall des primär entstandenen Doppelsalzes in die zwei extremen Stufen dadurch hintan zu halten, daß bei sehr tiefer Temperatur gearbeitet und das Wasser möglichst ausgeschlossen wurde, also wie bei der Darstellung des in Wasser leicht löslichen und zersetzlichen Knallnatriums,<sup>1</sup> die unter absolutem Alkohol oder Äther ausgeführt wird.

<sup>1</sup> L. WÖHLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 1355.

Frisch dargestelltes und zwischen Filtrierpapier abgepresstes Sesquioxyd wurde dazu mit feingepulvertem Kaliumchlorid gemischt und in Äther suspendiert, dann wurde gasförmige, gut getrocknete und gekühlte Salzsäure eingeleitet unter Kühlung mit Kohlensäure und Äther. Es entsteht ein ockergelber Krystallbrei, der sich unter dem Mikroskop als vollständig einheitlich erweist, wenn auch nur auf wenige Augenblicke. Bald nachdem der Äther verdunstet ist, wachsen stark doppelbrechende Nadeln von Kaliumpalladiumchlorür hervor. Der primär entstehende Körper schien also sehr leicht zersetzlich zu sein, vielleicht durch Einfluß geringer Mengen Wasserdampf. Mit der Löslichkeit in Wasser wird diese Empfindlichkeit wachsen und da bekanntlich die Löslichkeit der ähnlichen Platin- und Palladiumkomplexe mit wachsendem Atomgewicht der Alkali-komponenten geringer wird, so wurde anstatt Chlorkalium das Chlorid der Rubidiums verwendet.

Es entstand unter Eis-Salzkühlung und sonst gleichen Bedingungen ein graugrüner einheitlicher Körper, ohne jede Doppelbrechung, weil das entstandene Doppelsalz der Sesquioxydreihe regulär krystallisiert. Die Form der Krystallindividuen ist infolge ihrer Kleinheit nicht festzustellen. Doch auch dieses Doppelsalz besitzt noch eine gewisse Zersetzlichkeit. Es entstehen auch hier bald durch die Einwirkung von Wasserdampf doppelbrechende Krystalle von  $\text{Rb}_2\text{PdCl}_4$ . Außerdem entweicht bei dieser Umlagerung immer etwas Chlor. Deshalb ergab die Analyse meistens Werte, die unter dem erwarteten Chlorgehalt liegen. Nur ein einziges Mal war ein Körper von nahezu theoretischem Chlorgehalt erzielt worden (31).

g met. Pd	g Cl	% Cl	ber. für $\text{PdCl}_3$ :
31. 0.0918	0.0903	49.60	50.00 % Cl

Um die Unlöslichkeit zu erhöhen und dadurch die Zersetzlichkeit zu mindern, war das Alkalichlorid jeweils im Überschuß angewendet worden. Es handelte sich deshalb für die Analyse nur um die Bestimmung der Oxydationsstufe des Palladiums, das als  $\text{PdCl}_3$  vorhandene Chlor wurde deshalb durch schwaches Glühen der Substanz mit Oxalsäure im Wasserstoffstrom und darauf in Kohlendioxyd direkt als Glühverlust gefunden. Dabei entstand metallisches Palladium und Alkalichlorid, welch letzteres mit heißem Wasser herausgelöst wurde. Das abfiltrierte Metall wurde in Wasserstoff und Kohlensäure erhitzt und gewogen. Bei der Berechnung wurde das Chlor auf die Summe von Palladium und Chlor, also auf reines



Sesquichlorid bezogen. Das Alkalichlorid ergab sich aus der Differenz. Da sein Gehalt trotz des Überschusses, der sich mit bloßem Auge erkennen liefs, noch nicht den Wert von 3 Mol auf 1 Sesquichlorid erreichte, so kann dem Komplex nicht die Formel  $\text{Me}_3\text{PdCl}_6$  zukommen, sondern vielmehr die Zusammensetzung  $\text{Me}_2\text{PdCl}_5$ .

Bei dem Cäsiumpalladiumsesquichlorid tritt noch deutlicher wie beim Rubidiumsalz schon in der sehr auffälligen Farbe die Eigenart der Chloridstufe zutage. Man erhält nämlich ein schwarzgrünes Chlorid, das mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, sich als schwarzes Pulver ähnlich Metallmohr repräsentiert, während das Chlorür,  $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4$ , hell fleischrot, das Chlorid  $\text{Cs}_2\text{PdCl}_6$ , orangefarben ist. Die einheitlichen Krystalle sind natürlich noch kleiner als die mit  $\text{RbCl}$ , so dafs die Form derselben auch hier nicht deutlich erkennbar ist. Infolge der gröfseren Schwerlöslichkeit und der damit verbundenen gröfseren Beständigkeit gab die Analyse hier gut stimmende Werte (32), (33).

g met. Pd	g Cl	% Cl	ber. für $\text{PdCl}_3$ :
32. 0.0509	0.0516	50.24	50.00 % Cl
33. 0.0301	0.0299	49.84	

Im Exsiccator hält das Cäsiumdoppelsalz sich unverändert. Man kann es sogar infolge der gröfseren Schwerlöslichkeit teilweise unzersetzt in wässriger Lösung gewinnen. Aus einem Gemisch von Sesquioxyd und Chlorcäsium fällt mit verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur derselbe schwarzgrüne Niederschlag, wie man ihn in Alkohol erhält, wenn auch partielle Zersetzung eintritt, wie unter dem Mikroskop deutlich erkennbar ist.

Palladiumsesquichlorid und dessen Alkalichloriddoppelsalze sind auch noch auf folgende Weise zu erhalten. Oxydiert man Palladiumchlorür durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung, so bildet sich als erste Oxydationsstufe das Sesquichlorid. Mittels des Kaliumsalzes ist dieses, wie erwähnt, nicht nachzuweisen; es entsteht vielmehr das rote Kaliumpalladiumchlorid. Setzt man dagegen zu einer mit wenig Chlor behandelten Palladiumchlorürlösung Rubidiumchlorid oder Chlorcäsium oder oxydiert man eine wässrige Lösung von Rubidium- oder Cäsiumpalladiumchlorür mit wenig Chlor, so entsteht der beschriebene graue, resp. schwarzgrüne Niederschlag des unlöslichen Sesquichloriddoppelsalzes. Seine Weiteroxydation erfolgt wegen der sehr geringen Löslichkeit nur langsam. Sättigt



man dagegen eine Palladiumchlorürlösung mit Chlor und setzt nunmehr Alkalichlorid hinzu, so erhält man das bekannte orange- bis zinnoberrote Salz der Dioxydreihe.

Aber auch durch Reduktion von Tetrachlorid,  $\text{PdCl}_4$ , kann man zur Sesquichloridstufe gelangen. Schüttelt man eine wässrige Lösung von Palladiumtetrachlorid einige Augenblicke in der Kälte mit Alkohol, so kann man mittels Cäsiumchlorid das entstandene Palladiumtrichlorid nachweisen durch das schwarzgrüne Salz der Sesquioxydreihe. Das Tetrachlorid geht auch schon beim Kochen seiner purpurroten Lösung in Wasser an der Luft unter Chlorabgabe in die braunrote Lösung von Palladiumsesquichlorid über. Bei weiterem Kochen zerfällt auch dieses und liefert neben freiem Chlor eine gelbe Lösung von Palladiumchlorür, die kein unlösliches Doppelsalz mehr erzeugt. — Auf keine Weise gelingt es dagegen von dem Tetrachloriddoppelsalz ausgehend zur Sesquioxydstufe durch Reduktion zu gelangen. Beim Kochen mit Wasser oder besser verdünnter Salzsäure, um hydrolytische Oxydbildung zu verhindern, entsteht unter Chlorentwicklung nur Chlorürdoppelsalz. Schon in der Kälte findet mit Wasser Zersetzung zu  $\text{Me}_2\text{PdCl}_4$  statt unter Chlorabgabe, ebenso mit Oxalsäure, was unter dem Mikroskop deutlich zu verfolgen ist. Sesquichloridsalz, welches durch die charakteristische Farbe zu bemerken wäre, tritt dabei als Zwischenbildung nicht auf.

Freies Sesquichlorid,  $\text{PdCl}_3$ , kann sich indessen auch aus den beiden Seitenstufen, dem Di- und Tetrachlorid bilden. Die Fällung des Sesquichloridsalzes ist dann auch natürlich erhältlich, wenn Oxydulhydrat und Dioxyd, in gleicher Menge ungefähr, gemischt mit Chlorcäsium mit verdünnter Salzsäure übergossen werden. Das Entstehen des grünen Salzes der Sesquioxydreihe aus dem primären Produkt der Elektrolyse mit Cäsiumchlorid und Salzsäure ist demnach an und für sich noch kein Beweis, daß vorher wirklich Sesquioxydhydrat,  $\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , vorhanden war; aber der vollständig quantitative Umsatz des elektrolytischen Produktes zu Sesquichloriddoppelsalz, der im Falle eines Gemisches von Oxydul und Dioxyd jeweils genau die gleichen Mengen derselben erfordern würde und unter dem Mikroskop deutlich erkennbar ist, beweist die Existenz des Sesquioxyds. Man kann nicht erwarten, daß bei der Elektrolyse, zumal in so stark saurer Lösung, ein Produkt entsteht, das immer ein exakt gleiches Gemisch von Oxydul und Dioxyd darstellt.

### Eigenschaften der Doppelsalze, $\text{Me}_2\text{PdCl}_5$ .

Die Alkalichloriddoppelsalze des Sesquichlorids zeigen ganz ähnliches Verhalten wie die der Dioxydreihe. Ihre Zersetzlichkeit unter Chlorentwicklung ist nur noch gröfser, wohl auch infolge ihrer gröfseren Löslichkeit als die der Tetrachloriddoppelsalze, wie das am Kaliumsalz schon beschrieben worden ist. Selbst in einer konzentrierten wässerigen Lösung von Alkalichlorid, in welcher z. B.  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  ganz beständig ist, tritt schon teilweiser Zerfall ein, was man deutlich an den auftretenden doppelbrechenden Krystallen von  $(\text{Rb}_2)\text{Cs}_2\text{PdCl}_4$  beurteilen kann. Mit Wasser gekocht liefert das schwarze Cäsium- und das grüne Rubidiumsalz, ganz ähnlich wie das orangenrote  $\text{Cs}_2\text{PdCl}_6$  und  $\text{Rb}_2\text{PdCl}_6$ , durch Hydrolyse braune Oxydfällung. Auch die klare Lösung des Kaliumpalladiumschlorids wird übrigens, wie wir beobachteten, beim Kochen allmählich kolloidal und läfst dann ebenfalls Oxyd ausfallen. Chlorürdoppelsalz in Lösung bleibt beim Kochen unverändert.

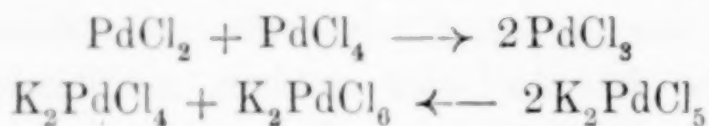
Mit Natronlauge und Soda wird Palladiumsesquichloriddoppelsalz schnell in Lösung gebracht, die jedoch bald trübe wird und nach kurzem Stehen ebenfalls Oxydhydrat niederfallen läfst, analog dem Verhalten von  $\text{Me}_2\text{PdCl}_6$ . Beim schwachen Erhitzen des trockenen Salzes an der Luft wird das schwarze Cäsiumsalz  $\text{Cs}_2\text{PdCl}_5$  zunächst braun und geht dann unter Chlorentwicklung in fleischrot ( $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4$ ) über. Beim Erkalten kehrt natürlich die schwarze Farbe nicht wieder. Unterschiedlich davon wird der Komplex des Palladiumtetrachlorids,  $\text{Me}_2\text{PdCl}_6$ , beim Erhitzen dunkel, erhält aber seine rote Farbe beim Erkalten wieder zurück, also offenbar nur infolge geänderter Lichtabsorption durch Temperaturerhöhung, welche sehr viele Substanzen zeigen.

### Energetische Verhältnisse der Chloride und Doppelsalze.

Aus den obigen Beobachtungen ergibt sich die merkwürdige Tatsache, dafs Palladiumsesquichlorid bezüglich seines Chlordruckes zwischen Di- und Tetrachlorid steht, da es sich aus diesen beiden bildet und nicht in dieselben zu spalten ist. Alle drei Chloride des Palladiums bilden sich exoenergetisch mit Chlor von Atmosphärendruck. Die Sesquioxydstufe wurde bisher deshalb nicht gefunden, weil auf Zusatz von Chlorkalium zur Palladiumtrichloridlösung man nur das rote Salz der Dioxydreihe erhalten kann, indem das zu erwartende Kaliumpalladiumsesquichlorid freiwillig in die beiden Seitenstufen zerfällt.

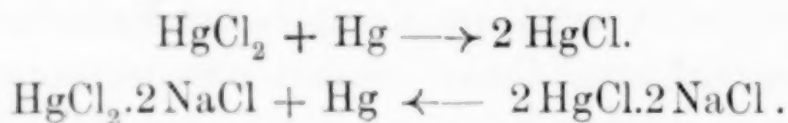


Dies zeigt deutlich, daß die energetischen Verhältnisse sich durch Doppelsalzbildung umkehren,



so daß die freie Energie bei der Bildung von Di- und Tetrachloriddoppelsalz größer sein muß als die bei der Bildung von Sesquichloriddoppelsalz aus den Komponenten. Letzteres bildet sich nicht mehr aus denjenigen des Chlorürs und Tetrachlorids, sondern spaltet sich umgekehrt unter teilweiser Chlorentwicklung in das Salz der Di- und Tetrachloridreihe. Cäsiumsalz gibt in der Kälte diesen Zerfall weniger deutlich als das Rubidiumsalz, da es, wie oben erwähnt, schwerer löslich ist. Dagegen erfolgt die Umwandlung deutlich verfolgbar beim Erwärmen. Um das Ausfallen von hydrolytisch entstehendem Oxydhydrat dabei zu verhindern, kocht man das Cäsiumpalladiumsesquichlorid besser mit verdünnter Salzsäure, anstatt mit reinem Wasser; die schwarzgrüne Farbe geht dabei in die rote des Tetrachloridsalzes über, während gleichzeitig entstehendes Cäsiumpalladiumchlorür gelöst wird. Diese besonderen Energieverhältnisse bedingen dann wohl auch die charakteristisch abweichende Salzfarbe der Mittelstufe, von derjenigen der Seitenstufen.

Sie finden ihr Anlaogon bei den Quecksilberchlorverbindungen. Wie bekannt gibt Sublimat mit Quecksilber unlösliches Kalomel:



Tritt dagegen mit Chlornatrium Komplexbildung ein, so zerfällt das komplexe Salz  $2\text{HgCl} \cdot 2\text{NaCl}$  in wässriger Lösung zu  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  und metallischem Quecksilber, also in umgekehrter Richtung als es bei den freien Chloriden der Fall ist. Bei der Komplexbildung aus Sublimat wird mehr Energie frei als bei derjenigen aus Kalomel, so daß das Komplexion  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_4)''$  einen größeren Quecksilberdruck besitzt als das Ion  $(\text{HgCl}_4)'$ .

Das Verhalten der wasserhaltigen Palladiumoxyde gleicht also demjenigen der analogen wasserfreien Iridiumoxyde, bei denen L. WÖHLER und W. WITZMANN<sup>1</sup> durch Dissoziationsversuche feststellten, daß Iridiumsesquioxid einen höheren Sauerstoffdruck hat als Dioxyd, also sich in die zwei Seitenstufen umlagert. Es liefert

<sup>1</sup> l. c.



aber wie das Palladiumsesquihydroxyd ein Sesquichlorid, das einen niedrigeren Chlordruck aufzuweisen hat als das Tetrachlorid. Die Verhältnisse liegen beim Platin ganz ähnlich, sie werden zur Zeit von uns studiert.

#### Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde das bisher unbekannte Palladiumsesquioxhydhydrat,  $\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , als Primärprodukt der Elektrolyse von Palladiumoxydulnitrat sowie seiner Oxydation mittels Ozon in deutlich saurer Lösung hergestellt. Die Bedingungen seiner Reindarstellung und seiner Zusammensetzung wurden gegeben, die weitere sekundäre Umwandlung des primären Sesquioxys in Dioxyd durch freiwilligen Zerfall des ersteren in Dioxyd und Oxydul dargetan.

2. Beide Oxyde, das Dioxyd- und Sesquioxhydhydrat, zersetzen sich bei Zimmertemperatur selbst in Sauerstoff von 80 Atm. Druck, sie sind also beide unter gewöhnlichen Bedingungen endoenergetischer Natur.

3. Es wurde das graugrüne Rubidumpalladiumsesquichlorid und das schwarzgrüne Cäsiumpalladiumsesquichlorid als reguläre Krystalle aus dem Sesquioxhydhydrat mit Salzsäure erhalten, ihr leichter Zerfall in den beiden äußeren komplexen Chlorierungsstufen dargetan.

4. Die Entstehung von Sesquichlorid aus Palladiumchlorür bei seiner Oxydation mit Chlor als erste Chlorierungsstufe konnte durch die Doppelsalze nachgewiesen werden, ebenso die Bildung von Sesquichlorid als erste Stufe beim Zerfall des Tetrachlorids, so daß es energetisch zwischen beiden steht.

*Karlsruhe, Chem. Institut der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1908.

## Über das Ammoniakgleichgewicht.

Von

F. JOST.

Mit 1 Figur im Text.

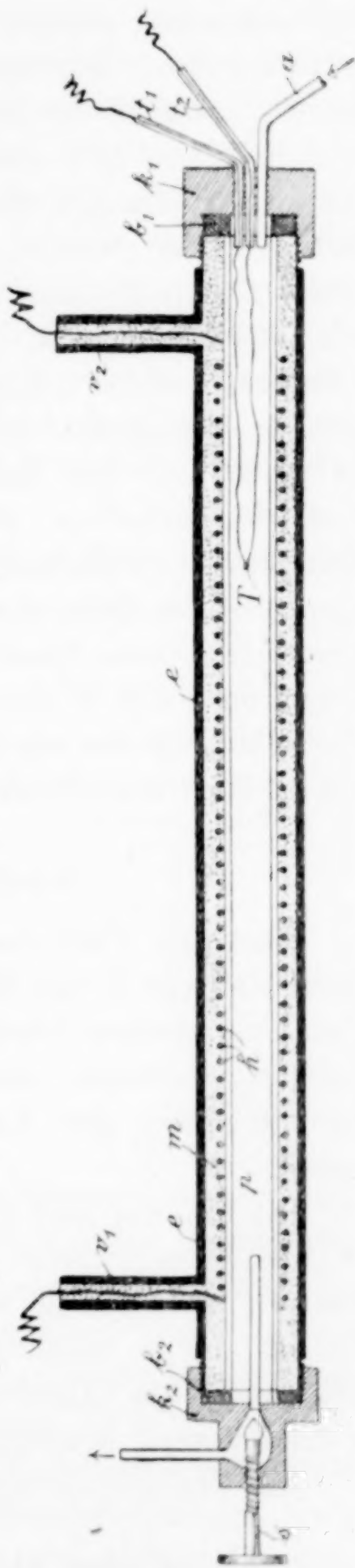
Um bei langsam verlaufenden chemischen Prozessen das Gleichgewicht zu erreichen, bedient man sich mehrerer prinzipieller Verfahren; man arbeitet mit beschleunigenden Katalysatoren, ferner kann man die Konzentrationen der aufeinander reagierenden Substanzen erhöhen oder endlich die Temperatur steigern. Letzteres bedingt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für unseren Fall wurde die Konzentrationserhöhung durch Erhöhung des Druckes bewirkt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist mit erhöhtem Drucke gleichzeitig eine Steigerung der Ausbeute verbunden, wenn die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist. NERNST konstruierte daher einen elektrischen Druckofen, bei welchem Gase untereinander oder mit festen Körpern bei genau definierten Drucken und Temperaturen zur Reaktion gebracht werden können. Gleichzeitig ist von Vorteil, daß mit der Anwendung höheren Druckes eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

### Elektrischer Druckofen.<sup>1</sup>

Der Druckofen bestand aus einem 40 cm langen und 0.5 cm dicken Eisenrohr  $e$ , das an beiden Enden mit zwei Eisenkappen  $k_1$  und  $k_2$  verschraubt werden konnte. Zum Dichten wurden Bleiringe  $b_1$  und  $b_2$  verwandt. In dem Eisenrohr befand sich der eigentliche Ofen, der aus einer Porzellanröhre  $p$  von 40 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 0.7 cm bestand, die Wandstärke betrug 0.1 cm. Auf der Porzellanröhre war der Platindraht  $h$  0.5 mm stark in Windungen von 1.3 mm Abstand gewickelt. Der Draht wurde mit einem Gemisch von Magnesia und Wasserglas gleich-

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 1907, 521.

mäßig bestrichen. An die Enden des Platindrahtes wurden zwei dickere Messingdrähte hart angelötet, die durch zwei Messingröhren  $v_1$  und  $v_2$ , von denen sie durch dünne Porzellanröhren isoliert sind, nach außen geführt, zur Zuführung des Stromes dienen. Der Zwischenraum zwischen eigentlichem Ofen und Eisenrohr wurde zum Wärmeschutz mit fein gepulverter Magnesia  $m$  ausgefüllt, und zwar wurde beim Füllen durch andauerndes Klopfen des Eisenrohres darauf geachtet, daß die Masse überall gleichmäßig zusammen sinterte, damit bei geheiztem Ofen die Wärme nach außen hin überall gleichmäßig abgegeben wurde. Um zu verhindern, daß Gasmengen durch die Magnesiafüllung in den vorderen Teil des Ofens gelangen konnten, ohne mit dem im Porzellanrohre befindlichen Katalysator in Berührung gekommen zu sein, wurde an den Enden des Rohres der Abschlufs zwischen Eisenrohr und Porzellanrohr durch mit Wasserglas getränkter Asbestfaser gebildet. Nach dem Trocknen bildete die feste Asbestschicht eine für Gas undurchlässige Masse. Die vordere Kappe  $k_1$  enthält drei Durchbohrungen, an die drei Kupferröhren angelötet sind. Zwei Röhren  $t_1$  und  $t_2$  lassen das durch Porzellankapillaren von den Wandungen der Röhre isolierte Thermoelement  $T$ , das in die Mitte des Ofens ragte, hindurch, während die dritte  $a$  zur Einführung des Gasgemisches mit der Bombe verschraubt war. Die hintere Eisenkappe  $k_2$  enthält das Ventil, das die Austrittsgeschwindigkeit des Gases regelt. Es besteht aus einer feinen, gedrehten Eisenschraube  $s$  mit harter Spitze, die eine feine, ungefähr 0.2 mm weite Öffnung verschließt. Durch vorsichtiges Schrauben läßt sich das in dem Ofen unter sehr hohen Drucken befindliche Gasgemisch in jeder





gewünschten Strömungsgeschwindigkeit entspannen. Ein feiner Kanal, in der Figur stark übertrieben gezeichnet, gestattet den Gasen den Austritt in eine Kupferkapillare.

Die vollständige Dichtung des Ofens geschah durch Siegellack, und zwar wurden die Röhren, die Thermoelement und Elektroden hindurchlassen, erhitzt, und dann an den Enden flüssiger Siegellack herumgegeben. Der dünnflüssige Siegellack füllte beim Abfließen die Räume zwischen der Isolation auf ca. 10—12 cm Länge aus. Nach dem Erkalten hält diese Dichtung Drucke von 100 Atmosphären gut aus. Während des Versuches lag der Ofen in einem Holzbottich unter Wasser. Ein Strom zufließenden kalten Wassers sorgte für die Entfernung der abgegebenen Wärme. Der Ofen wurde mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung geheizt, die gewünschte Temperatur durch vorgelegte Gleitwiderstände erreicht. Bei 1000° C war die Temperatur im Ofen auf eine Länge von 20 cm innerhalb 15° konstant. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, Platin-Platinrhodium nach LE CHATELIER von der Firma W. C. HERAEUS. Die Eichung des Thermoelementes geschah durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes eines dünnen Golddrahtes. Die thermoelektrische Kraft des Elementes wurde mit einem Millivoltmeter, das einen Widerstand von 420  $\Omega$  hatte, bestimmt. Nach Berücksichtigung der im Zimmer herrschenden Temperatur, liefs sich die im Ofen befindliche Temperatur bestimmen.

#### Ergebnis der älteren Versuche.

Versuche über die Bildung von Ammoniak mehr qualitativer Natur sind von O. und R. MARGULIES und F. RUSS ausgeführt worden. Und zwar liefsen Verff. Wasserstoff bei hohen Temperaturen auf Calcium-, Lithium- oder Magnesiumnitrid einwirken. Wegen der Geringfügigkeit der Ammoniakausbeute wurde diese Arbeit aufgegeben.

Die Bildung und das Gleichgewicht von Ammoniak quantitativ zu bestimmen, wurde von F. HABER und G. VAN OORDT<sup>1</sup> unternommen. Die Arbeit war veranlaßt durch eine Anfrage aus der Technik, ob es möglich sei, einen Katalysator zu finden, der die Gewinnung des Ammoniaks aus den Elementen für die Technik gewinnbringend erscheinen liefs.

Die Versuchsanordnung von HABER und VAN OORDT ist folgende:

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 44, 341.

Ein durch Ätzkalk getrockneter Strom von Ammoniak, hergestellt aus der durch Wärme leicht zersetzlichen Verbindung von Ammoniak und Ammoniumnitrat, trat, nachdem er einen Blasen-zähler passiert, in eine Porzellanröhre ein, die sich in einem auf  $1000^{\circ}$  geheizten elektrischen Ofen befand. An der heißesten Stelle der Röhre befand sich der Katalysator und das Ende des Thermoelementes. Nachdem bei dieser Temperatur das durchströmende Gas in seine Komponenten zerfallen und das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, trat es in eine VOLLHARDSche Absorptionsflasche, in der sich eine bestimmte Menge einer  $\frac{1}{50}$ - oder  $\frac{1}{100}$  norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  befand. Beim Austritt aus der Absorptionsflasche trat das von neuem sorgfältig getrocknete Gas in eine, der ersten gleichartig beschickte und in demselben Ofen sich befindende Porzellanröhre ein. Das neugebildete Ammoniak wurde durch eine zweite Absorptionsflasche, der Gasrest durch Auffangen in einem Gasometer bestimmt. Als Katalysatoren wurden fein verteiltes Eisen oder Nickel verwandt.

Das Ergebnis der Versuche von HABER und VAN OORDT sei kurz in nachstehender Tabelle angegeben:

Temp.  $1000-1020^{\circ}$ .

Nr.	Übergeleitete Liter Gas, reduziert	Von 1000 Teilen $\text{NH}_3$ sind unzerfallen	Statt 1000 Teile $\text{NH}_3$ wurden gebildet
1	15.706	0.20	0.26
2	16.530	0.21	0.14
3	13.786	0.23	0.16
4	16.863	0.15	0.14
5	11.380	0.20	0.21
6	12.173	0.25	0.11
7	12.359	0.485	0.272

Wie Verff. selbst angeben, liegen diese unter sich stark abweichenden Resultate weniger an der schwankenden Temperatur des Ofens, als in der Ungenauigkeit der Ammoniakbestimmung. Die Versuche haben den Nachteil, daß jeder einzelne eine zu lange Zeit in Anspruch nahm, außerdem ist die Konzentration des Ammoniaks für eine sichere Bestimmung zu gering.

Aus den mitgeteilten Versuchen schließt HABER, daß Ammoniak mit seinen Zerfallsprodukten bei  $1020^{\circ}$  im Gleichgewicht ist, wenn von 1000 Molen Ammoniak 999.76 zerfallen sind. Für die Kon-

stante bei 1020° ergibt sich folgender Wert, wenn man die Partialdrucke der Komponenten einführt:

$$\sqrt{K}_{1020^\circ} = \frac{0.75^{3/2} \cdot 0.25}{0.12 \cdot 10^{-3}} = 2706.$$

Aus der Kenntnis der spezifischen Wärme von Ammoniak und der Wärmetönung bei Zimmertemperatur (12 000 cal THOMSEN) berechnet sich die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt zu 10 330 cal. Unter Berücksichtigung, daß beim Gleichgewicht  $t = 0$  ist, berechnet HABER<sup>1</sup> mit Hilfe der Formel für die Reaktionsenergie und dem Ergebnis des Versuches bei 1020°, die in dieser Formel noch unbekannte Konstante, die er zu 19.18 bestimmt.

Für eine bestimmte Temperatur berechnet HABER mit Hilfe der Gleichung

$$\ln K = \frac{Q_0}{RT} - \sigma' \frac{\ln T}{R} - \sigma'' \frac{T}{R} + \frac{\text{konst.}}{R}.$$

$$\ln K = \frac{10\,329}{RT} - \frac{14.21}{R} \log^{10} T + \frac{0.0014 T}{R} + \frac{19.18}{R}$$

das Ammoniakgleichgewicht für ein äquivalentes Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff.

Zusammensetzung.

Temp. in ° C	Vol.-% H <sub>2</sub>	Vol.-% N <sub>2</sub>	Vol.-% NH <sub>3</sub>
27	1.12	0.37	98.51
327	68.46	22.82	8.72
627	74.84	24.95	0.21
927	75	25	0.024
1020	75	25	0.012

Nach obiger Formel berechnet sich für 1020° C nicht eine Ammoniakkonzentration von 0.012%, sondern von 0.015%.

Es wurden dann von HABER und VAN OORDT die Ammoniakbildung mit Zwischenreaktionen, aus der Einwirkung von Wasserstoff auf die Nitrüre von Calcium und Mangan, und von Stickstoff auf die Hydrüre der betreffenden Metalle untersucht, doch fängt auch hier die Wirksamkeit der Zwischenkörper erst in einem

<sup>1</sup> Thermodynamik, techn. Gasreaktionen, S. 186.



Temperaturgebiete an, bei der die Lage des Gleichgewichtes bereits eine sehr ungünstige ist.

W. NERNST hat in seiner Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“<sup>1</sup> einen Weg angegeben, chemische Gleichgewichte aus der Kenntnis der Wärmetönungen ohne experimentelle Daten zu berechnen.

Im Falle des Ammoniakgleichgewichtes stiefs man im Gegensatz zu den zahlreichen bestätigenden Beispielen auf eine auffallend grosse Abweichung, indem sich für einen Wert von  $x = 1.2 \cdot 10^{-2} \%$   $\text{NH}_3$  eine absolute Temperatur von  $893^\circ$  berechnete, während HABER und VAN OORDT für diese Konzentration des Ammoniaks  $1293^\circ$  fanden. Da die Frage des Ammoniakgleichgewichtes von hoher wissenschaftlicher und theoretischer Bedeutung ist, so schien aus diesem Grunde eine Nachprüfung des Ammoniakgleichgewichtes dringend wünschenswert, insbesondere, da die Versuche von HABER und VAN OORDT keine grosse Genauigkeit beanspruchen können.

Es handelte sich nun darum, die Ausbeute an Ammoniak bei den hohen Temperaturen zu vergrössern, um so die Fehler bei der Ammoniakbestimmung zu verringern. Es wurde deshalb der vorher beschriebene Druckofen benutzt, der es ermöglicht, bei Temperaturen bis  $1200^\circ$  und Drucken von 100 Atmosphären zu arbeiten. Nach dem Massenwirkungsgesetze läfst sich die Ammoniakmenge durch höhere Drucke steigern, sie ist dem angewandten Drucke proportional. Ein weiterer Vorteil der Anwendung hohen Druckes ist in der dadurch hervorgerufenen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Mit Hilfe dieser verbesserten Methode ist es gelungen, das Ammoniakgleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen und völlig sicher zu bestimmen.

Die ersten Versuche wurden von Herrn Dr. JELLINEK unternommen und ergaben mit Sicherheit, dafs der von HABER angegebene Wert ungefähr viermal zu hoch ist. Ich unternahm es dann durch eine Menge von genauen Versuchen und nach Anbringung einiger Verbesserungen in der Apparatur des Ofens, die vorher aufser acht gelassen worden waren und merkliche Fehler ergeben hatten, die genauen Werte für das Ammoniakgleichgewicht festzulegen.

Inzwischen ist eine neue Arbeit von HABER und LE ROSSIGNOL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Nachrichten der K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2144.

über das Ammoniakgleichgewicht entstanden, deren Anlaß die Mitteilung von Hr. NERNST, die Ergebnisse der Untersuchung des Herrn Dr. JELLINEK enthaltend, gewesen ist. Bei dieser neuen Untersuchung wurde die frühere Arbeitsmethode von HABER und VAN OORDT beibehalten, jedoch eine größere Anzahl von Katalysatoren benutzt und die Methode der Ammoniakbestimmung verfeinert. Die neuen zahlreichen Versuche stimmen untereinander weit besser überein, als die nach dieser Methode früher erhaltenen. Sie ergaben ebenfalls im Sinne der Vorversuche eine weit geringere Ammoniakausbeute wie die früheren Versuche.

### Versuchsanordnung.

Da die ersten Versuche voneinander abweichende Werte ergaben, so wurde eine feine Porzellankapillare in die hintere Kappe eingekittet. Dieselbe ragte, wie aus der Figur ersichtlich, ein Stück in den Ofen hinein und führte das Gasgemisch rasch aus der Gleichgewichtszone. Der vordere Teil der Porzellanröhre wurde außerdem mit reiner Asbestfaser gestopft, so daß ein Vorschleudern des Katalysators in die vorderen, kälteren Teile der Röhre durch den eintretenden Gasdruck verhindert wurde.

Der andere Grund für die untereinander abweichenden Resultate bestand darin, daß der verwandte Bombenstickstoff nicht völlig Sauerstoff frei ist und sich so in dem Ofen eine geringe Menge Wasser bildete, die einen Teil des Ammoniaks aufnahm. Um diesen Fehler zu beseitigen, wurde zwischen Bombe und Ofen eine  $\frac{1}{2}$  m lange, spiralförmig gewundene Kupferröhre, die mit Palladiumasbest dick gestopft war und auf  $300^{\circ}$  erhitzt wurde, angebracht. Das gebildete Wasser wurde in einem vorgelegten und gut verlöteten größeren Kupferrohr, das mit Chlorcalcium gefüllt war, aufgenommen. Das Chlorcalcium wurde von Zeit zu Zeit erneuert.

Das Stickstoff-Wasserstoffgemisch von hohem Druck wurde hergestellt, indem man in eine Bombe, die 60 Atm. Wasserstoff enthielt, 20 Atm. Stickstoff aus einer Stickstoffbombe von 100 Atm. Druck durch eine Kupfercapillare übertreten ließ.

Die nun Stickstoff und Wasserstoff in äquivalentem Verhältnis enthaltende Bombe wurde mit einem Manometer versehen. Dasselbe wurde durch Parallelschaltung mit einem gestempelten Normalmanometer der Firma Schaeffer & Budenberg in Magdeburg, geeicht.

Zu Beginn des Versuches wurde die Kupferspirale, die den Palladiumasbest enthält, ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde erhitzt, gleichzeitig der Strom zum Heizen des Ofens eingeschaltet und durch Verschieben der Gleitwiderstände innerhalb kurzer Zeit die gewünschte Temperatur erreicht. Dann wurde das Gasgemenge in langsamem Strom in den Ofen eingeführt. Gleichzeitig wurde die Austrittsgeschwindigkeit reguliert. Nachdem der Versuch eine Zeitlang, ungefähr eine Stunde, oft noch länger, im Gange war, wurde erst mit dem eigentlichen Versuche, Bestimmung des gebildeten Ammoniaks und Auf-fangen des Restgases, begonnen.

Das entweichende Gasgemisch wurde durch eine langgestreckte Vorlage, die zur Bestimmung des Ammoniaks mit einigen Tropfen Methylorange und einer bekannten Menge, gewöhnlich 5, 10 oder 15 ccm einer  $\frac{1}{100}$ - oder  $\frac{1}{94.6}$  norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickt war, geleitet, sodann wurde es in einer pneumatischen Wanne über Wasser in Meßzylindern aufgefangen. Trat gerade der Farbumschlag in der Vorlage ein, so wurde durch einen Dreiweghahn ein neuer Versuch eingeleitet. Aus der bekannten Menge der vorgelegten norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dem auf 0° und 760 mm Druck reduzierten Volumen des Restgases, wurde der Prozentgehalt von Ammoniak berechnet. Die Zusammensetzung des Restgases wurde von Zeit zu Zeit gasanalytisch bestimmt. Die Konstante der Reaktion wurde durch die nun gegebenen Partialdrucke der Komponenten des Gasgemisches und dem vom Manometer angezeigten, bei der Reaktion im Ofen herrschenden Druck berechnet.

Als Katalysatoren diente bei den ersten Versuchen, bei den Temperaturen von 876—1040°, Platinfolie. Bei den späteren wurde fein verteiltes Eisen oder Mangan verwandt. Das Eisen wurde durch Reduktion von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhalten. Mangan wurde nach der Methode von PRELINGER<sup>1</sup> durch Elektrolyse von Mangansulfat, Quecksilber als Kathode, hergestellt. Das erhaltene Manganamalgam wurde im Vakuum getrocknet und das Quecksilber im Ammoniakstrom abgetrieben.

Die zur Titration verwandte Schwefelsäure war durch Verdünnen einer Normalschwefelsäure erhalten. Der Titer der verwandten Säure wurde mit einer  $\frac{1}{10}$  norm.- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung bestimmt. Als Indikator wurde Methylorange verwandt, das noch einen Farbumschlag auf Zusatz eines Tropfens der verdünnten Säure erkennen

<sup>1</sup> *Monatsh. für Chemie* 14, 353.



liefs. Die Säure wurde mit einer geeichten, ausgewogenen Pipette in die Vorlage übergeführt.

### Die Ergebnisse und ihre Berechnung.

Im folgenden sind die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Die Schwankungen des Gleichstromes wurden durch Verschieben der vorgelegten Gleitwiderstände ziemlich aufgehoben, so daß die Temperatur während der Versuche annähernd konstant blieb. Schwankungen von  $\pm 5^\circ$  ließen sich jedoch nicht vermeiden.

$p$  sind die Partialdrucke der einzelnen Gase,  $P$  der im Ofen herrschende Druck in Atmosphären.

Temp. in $^\circ\text{C}$	Strömungs- geschwindigkeit cem pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes $\text{NH}_3$ in $\%$	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} P$
685	48.0	Mn	0.765 $\text{H}_2$ u. 0.235 $\text{N}_2$	0.896	49.6	1796
	32.5			0.880	49.6	1828
	13.4			0.886	49.6	1816
	5.3			0.849	49.1	1875
	4.8			0.859	49.1	1854
809	179.0	Mn	0.76 $\text{H}_2$ u. 0.24 $\text{N}_2$	0.530	57.4	3515
	137.0			0.494	57.4	3771
	49.0			0.494	57.4	3771
	36.0			0.490	57.4	3802
	20.4			0.513	57.4	3632
	18.1			0.500	57.4	3726
	7.4			0.498	57.0	3715
809	92.1	Mn	0.765 $\text{H}_2$ u. 0.235 $\text{N}_2$	0.341	40.2	3825
	46.6			0.335	40.4	3911
	26.1			0.331	40.2	3939
	16.5			0.337	40.2	3870
	8.5			0.336	40.2	3881
	4.0			0.346	40.2	3770
836	64.3	Mn	0.765 $\text{H}_2$ u. 0.235 $\text{N}_2$	0.436	56.8	4210
	32.1			0.411	57.6	4549
	18.9			0.396	57.6	4721
	3.0			0.420	57.0	4365
876	75.0	Pt	0.65 $\text{H}_2$ u. 0.35 $\text{N}_2$	0.236	44.5	5846
	64.6			0.238	48.2	6280
	41.4			0.254	48.2	5884
	38.1			0.245	48.2	6100

Temp. in °C	Strömungs- geschwindig- keit cm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes NH <sub>3</sub> in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{H_2}^{1/2} p_{N_2}^{1/2}}{p_{NH_3}} P$
920	27.4	Pt	0.82 H <sub>2</sub> u. 0.18 N <sub>2</sub>	0.251	48.2	5954
	17.8			0.250	45.4	5630
	13.8			0.250	45.0	5582
	54.0			0.273	63.7	7350
	42.5			0.278	69.0	7820
	28.5			0.276	64.0	7305
	28.0			0.292	69.0	7450
	21.4			0.299	68.5	7220
	17.8			0.265	62.5	7430
	9.3			0.250	62.0	7813
920	63.0	Pt	0.75 H <sub>2</sub> u. 0.25 N <sub>2</sub>	0.221	53.0	7790
	27.5			0.230	53.0	7483
	16.5			0.230	53.0	7483
920	74.0	Pt	0.78 H <sub>2</sub> u. 0.22 N <sub>2</sub>	0.290	69.5	7728
	26.0			0.325	74.5	7393
	6.9			0.311	72.0	7466
1000	37.5	Pt	0.82 H <sub>2</sub> u. 0.18 N <sub>2</sub>	0.181	58.3	10150
	30.0			0.182	58.3	10090
	29.3			0.179	58.3	10260
	18.6			0.176	57.3	10260
	8.3			0.177	56.3	10020
1000	120.5	Pt	0.65 H <sub>2</sub> u. 0.35 N <sub>2</sub>	0.175	58.4	10350
	48.1			0.151	48.7	10000
	35.5			0.151	51.0	10480
	29.2			0.168	58.9	10860
	24.0			0.165	53.5	10060
	14.6			0.169	59.8	10970
	9.4			0.163	52.0	10030
	9.3			0.159	52.0	10090
1000	146.0	Pt	0.75 H <sub>2</sub> u. 0.25 N <sub>2</sub>	0.053	16.4	10050
	48.0			0.061	18.8	10100
	22.6			0.057	17.7	10060
1040	186.0	Pt	0.78 H <sub>2</sub> u. 0.22 N <sub>2</sub>	0.181	68.0	12140
	46.5			0.181	68.0	12140
	40.5			0.182	68.0	12080
	19.0			0.179	68.0	12270
	8.8			0.180	68.0	12210

## Zersetzung von Ammoniak.

Um die vollständige Sicherheit zu erhalten, daß die gefundenen Werte für das Ammoniakgleichgewicht auch richtig sind, wurde noch der Zerfall von Ammoniak bestimmt. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe. Als Katalysatoren wurden fein verteiltes Eisen und Mangan verwandt. In eine leere Bombe wurde aus einer mit flüssigem Ammoniak gefüllten Bombe ca. 1 Atm. Ammoniak eintreten gelassen, das Gas mit Wasserstoff und Stickstoff darauf verdünnt und auf etwa 50 Atm. gebracht. Ein Versuch bei kaltem Ofen ergab, daß das Gasgemisch etwas mehr als 2% Ammoniak enthielt, vollständig ausreichend für die folgenden Versuche, da im Höchstfalle beim Gleichgewicht (siehe Tabelle) nur 0.7%  $\text{NH}_3$  unzerfallen blieben. Die folgende Tabelle gibt die aus der Zersetzung von Ammoniak erhaltenen Werte.

Temp. in °C	Strömungs- geschwindig- keit cm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes $\text{NH}_3$ in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} P$
705	59.0	Mn	0.795 $\text{H}_2$ u. 0.205 $\text{N}_2$	0.670	46.0	2201
	43.4			0.688	46.0	2144
	38.7			0.682	46.0	2162
	26.7			0.660	46.0	2234
	19.7			0.670	46.0	2201
	19.3			0.686	46.0	2150
	16.2			0.663	46.0	2224
	15.2			0.667	46.0	2211
	3.5			0.698	46.0	2113
790	42.2	Mn	0.752 $\text{H}_2$ u. 0.248 $\text{N}_2$	0.520	53.9	3367
	12.2			0.495	54.9	3585
	5.6			0.518	54.9	3442
845	65.0	Fe	0.795 $\text{H}_2$ u. 0.205 $\text{N}_2$	0.322	49.1	4890
976	109.5	Fe	0.795 $\text{H}_2$ u. 0.205 $\text{N}_2$	0.155	44.5	9204
	89.0			0.157	44.5	9087
	42.0			0.156	44.5	9145

## Thermodynamische Berechnung.

Berechnet man aus den erhaltenen Konstanten und den zugehörigen absoluten Temperaturen die Wärmetönung nach der Formel:

$$Q = \frac{(\log K_2 - \log K_1) 4.571 T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (1)$$



unter der Annahme, daß sich  $Q$  mit der Temperatur nicht merklich ändert und  $T_1$  und  $T_2$  nicht zu fern voneinander liegen, so ergibt sich für die Bildungsenergie von Ammoniak aus unseren Versuchen im Mittel  $Q = 14100$  cal für  $T = 1150^\circ$  absolut. Es ist hier die Wärmetönung nur aus den Versuchen über die Synthese des Ammoniaks berechnet, da hier ein größeres und genaueres Tatsachenmaterial vorliegt. Wir wollen die Bildungsenergie von Ammoniak für unsere weitere Rechnung zu 28 000 cal für die Bildung von 2 Molen Ammoniak annehmen.

Der zweite Wärmesatz ergibt bekanntlich:

$$\log K = -\frac{Q}{4.571 T} + B \quad (2)$$

Die Werte von  $K$  lassen sich befriedigend durch die Gleichung

$$\log K = -\frac{28\,000}{4.571 T} + 12.86 \quad (3)$$

wiedergeben.

$$\log K = -\frac{6130}{T} + 12.86 \quad (4)$$

$K$  ist gleich  $\frac{[H_2]^3 [N_2]}{[NH_3]^2}$ , wenn  $H_2$ ,  $N_2$  usw. die Partialdrucke der betreffenden Molekulgattung bedeuten. Bezeichnet man mit  $x$  den Partialdruck des aus dem theoretischen Gemenge bei Atmosphärendruck gebildeten Ammoniaks, so ergibt sich:

$$K = \frac{0.75^3 0.25}{x^2} \quad (5)$$

Führt man den Wert von  $K$  in Formel 4 ein, löst dieselbe nach  $x$  hin auf und bezieht sie nur auf die Bildung von 1 Mol Ammoniak, so ergibt sich:

$$\log x = \frac{3065}{T} - 6.918 \quad (6)$$

In der folgenden Tabelle ist die Rechnung durchgeführt. Die Differenzen zwischen 100  $x$  beobachtet und 100  $x$  berechnet sind ungefähr ebenso groß wie die Schwankungen der einzelnen Messungen.

<sup>1</sup> Obige Berechnung ist bereits in der *Z. f. Elektrochem.* 32 (1907), 521 veröffentlicht.

$t$	$T$	$\sqrt{K}$	100 $x$ berechnet	100 $x$ gefunden
685	958	1830	0.0196	0.0178
705*	978	2160	0.0165	0.0150
790*	1063	3465	0.00923	0.00937
809	1082	3783	0.0082	0.0087
836	1109	4460	0.00702	0.0072
845*	1118	4890	0.00665	0.00664
876	1149	5900	0.00561	0.0055
920	1193	7560	0.00448	0.0043
976*	1249	9145	0.00344	0.00355
1000	1273	10200	0.00308	0.0032
1040	1313	12170	0.00261	0.0026

\* Sind Versuche der Zersetzung von Ammoniak.

### Versuche bei niederem Druck.

Um dem Einwande zu begegnen, der von vornherein kaum Berechtigung hat, daß die obigen Werte merklich von einer Abweichung der komprimierten Gase von den Gasgesetzen beeinflusst werden könnten, wurde eine Anzahl Versuche bei dem niederen Drucke von 12—15 Atm. ausgeführt. Das kleine Manometer wurde für diese Bestimmung durch ein großes, feineres Instrument der Firma Schaeffer & Budenberg, das die 10tel Atm. genau anzeigte, ersetzt. Die nachstehende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate, die sich mit den bei hohen Drucken erhaltenen vollständig in Einklang bringen lassen. Es ergab sich für  $T = 1188^\circ$ ,  $100 x = 0.00464$ , während Formel (6) den Wert 0.00460 liefert.

Temp. in $^\circ\text{C}$	Strömungs- geschwindig- keit cm pro Min.	Katalysator	Zusammensetzung des Gases	Gebildetes $\text{NH}_3$ in %	Druck in Atm.	$\sqrt{K} = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} P$
915	28.6	Mn	0.751 $\text{H}_2$ u. 0.249 $\text{N}_2$	0.062	14.3	7490
	22.6			0.064	14.3	7256
	14.4			0.067	14.3	6932
	29.1			0.072	15.0	6760
	9.3			0.070	15.0	6960

### Das Ammoniakgleichgewicht vom Standpunkte des Nernstschen Wärmetheorems.

Auch für das NERNSTsche Wärmetheorem, das ja nur im Falle des Ammoniakgleichgewichtes eine auffallend große Abweichung zwischen Versuch und Rechnung ergab, läßt sich jetzt mit unseren erhaltenen Zahlen eine befriedigende Lösung geben.

Die mittlere Wärmetönung für Ammoniak berechnet sich aus unseren Daten zu 28 000 cal für  $T = 1150^\circ$  absolut und für die Bildung zweier Mole Ammoniak. Nimmt man für unseren Fall den von BERTHELOT bestimmten Wert für die Wärmetönung des Ammoniaks bei Zimmertemperatur  $Q = 24\,400$  an, so läßt sich, da ein zu großer Temperaturkoeffizient, nach allem was wir über die Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur wissen, nicht anzunehmen ist, für Ammoniak die Wärmetönung nach der Formel:

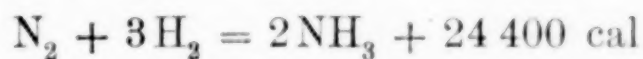
$$Q = Q_0 + \sum \nu 3.5 T + \beta T^2$$

$$Q = 23\,500 + 7 T - 0.0035 T^2$$

mit hinreichender Genauigkeit berechnen.

Temp. in $^\circ\text{C}$ absolut	$Q$ berechnet	$Q$ gefunden
290	25260	24400
1150	26890	28200

Die Reaktion:



gewinnt in der Form der NERNSTschen Gleichung folgende Gestalt:

$$\log 2 K = -\frac{Q_0}{4.571 T} + \sum \nu 1.75 \log T + \frac{\sum \nu \beta}{4.571} T + \sum \nu C,$$

wo  $Q_0$  die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, 4.571 das Produkt aus der Gaskonstante  $R$  und dem logarithmischen Modulus und  $\sum \nu C$  die Summe der den Stoffen eigentümlichen „chemischen Konstanten“, die aus den kritischen Daten und Dampfdrucken der betreffenden Stoffe abgeleitet sind, bedeuten.

Die Summe der „chemischen Konstanten“ ist in diesem Falle 2.58.



$$\Sigma \nu C = 3H_2 + N_2 - 2NH_3 = 6.60 + 2.6 - 6.62^1$$

$$\Sigma \nu C = 2.58.$$

Diese Daten wurden in die Gleichung zur Berechnung chemischer Gleichgewichte in homogener gasförmiger Phase eingesetzt:

$$\log 2K = -\frac{23\,500}{4.571\,T} + 3.5 \log T - \frac{0.0035\,T}{4.571} + 2.58.$$

$$\log 2K = -\frac{5141}{T} + 3.5 \log T - 0.00077\,T + 2.58.$$

Auf die Bildung nur eines Moles Ammoniak bezogen, ergibt sich die Formel:

$$\log \frac{0.75^{3/2} \cdot 0.25^{1/2}}{x} = -\frac{2571}{T} + 1.75 \log T - 0.000385\,T + 1.29.$$

Die Rechnung ist so lange eine provisorische, bis wir nähere Kenntnis über die spezifische Wärme von Ammoniak, ebenso der „chemischen Konstanten“  $C$  für Stickstoff, die gerade für dieses Gas, ebenso für Sauerstoff, am unsichersten sind, haben.

Die folgende Tabelle zeigt die geringe Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

$\sqrt{K}$	NH <sub>3</sub> in Vol.-% bei 1 Atm.	$t$ in °C berechnet	$t$ in °C beobachtet
12170	0.0026	953	1040
10200	0.0032	914	1000
7560	0.0043	835	920
5900	0.0055	791	876
4500	0.0072	746	836
3780	0.0087	721	809
1830	0.0178	614	685

Nach unseren Versuchen ergibt sich die Wärmetönung zu 28 000 cal, während THOMSEN und BERTHELOT für Zimmertemperatur 24 000 cal, resp. letzterer 24 400 angeben. Da nach allem, was wir über die spezifischen Wärmen der Gase wissen, eine starke Änderung von  $Q$  mit der Temperatur kaum wahrscheinlich ist, so möchte man vermuten, daß die von THOMSEN und BERTHELOT gefundenen Werte für die Bildungswärme von Ammoniak etwas zu gering ausgefallen

<sup>1</sup> O. BRILL, *Ann. Phys.* 21, 179.

sind, zumal da die von diesen beiden Forschern benutzte Methode (Bestimmung der Verbrennungswärme des Ammoniaks) notwendig unsichere Werte geben muß; z. B. 1% Fehler in der Bestimmung der Verbrennungswärme zieht etwa 8% Fehler in der Bestimmung der Bildungswärme nach sich. Nimmt man daher, wie wahrscheinlich gemacht, für die Bildungswärme des Ammoniaks einen etwas größeren Wert an als 24000 cal, so wäre die Übereinstimmung der Theorie mit den durch das Experiment bestimmten Daten praktisch vollkommen.

Die Versuchsergebnisse der neueren Arbeit von HABER und Le ROSSIGNOL<sup>1</sup> kommen den von mir bestimmten Daten wesentlich näher als die früheren. Der immerhin noch beträchtliche Unterschied der Resultate dieser beiden Arbeiten geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Temp. in ° C	NH <sub>3</sub> in Vol.-% für 1 Atm.	
	HABER	Jost
700	0.0221	0.0174
750	0.0152	0.0119
800	0.0108	0.00867
850	0.00906	0.00645
930	0.00650	0.00427
1000	0.00481	0.00320

Eine bestimmte Einzelursache für die beträchtlichen Abweichungen in den beiden Arbeiten anzugeben ist, mir nicht möglich. Auch finde ich keinen Grund, meine Zahlen, die aus einer Menge untereinander gut übereinstimmender Versuche erhalten sind, für unzuverlässig zu halten.

#### Zusammenfassung.

Als Resultate der vorliegenden Arbeit sind anzuführen:

1. Der von NERNST konstruierte elektrische Druckofen hat sich vollständig bewährt und dürfte für viele Prozesse ein wertvolles Hilfsmittel bilden.

2. Das Ammoniakgleichgewicht ist nach der Formel:

$\log x = \frac{3065}{T} - 6.918$  für das Temperaturgebiet von 700 — 1040° C durch eine Serie untereinander gut stimmender Versuche festgelegt.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2144.

Eine bestimmte Ursache für die noch vorhandene immerhin mäßige Differenz mit den HABERSchen Zahlen vermag ich nicht anzugeben.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. NERNST, für die fördernde Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

*Berlin, Phys.-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1908.

---



# Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 55, 56, 57.

## Autorenregister.

### A.

Anders, G. siehe: Herz, W.  
Atomgewichtskommission, Bericht für 1908 56, 353.

### B.

Bartal, A. v., Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide 55, 152; 56, 49.  
Baxter, G. P. und Wilson, J. H., Revision des Atomgewichtes von Blei 57, 174.  
Beckmann, E., Ebullioskopische Bestimmungen in Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd 55, 371.  
— Zur Formulierung von Mercurochlorid, -bromid, -jodid, Cuprochlorid, sowie von Chloriden des Thalliums und der Alkalien 55, 175.  
Benson, H. K. siehe: Morgan, J. L. R.  
Black, O. F. siehe: Sanger, Ch. B.  
Briggs, S. H. C., Über Chromate 56, 246.  
Bruner, M. L. und Tolloczko, St., Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 56, 58.

### C.

Carstens, J. siehe: Seubert, K.  
Coehn, A. und Jacobsen, C. L.,

Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität 55, 321.

### D.

Denham, H. G., Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co 57, 378.  
— Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats 57, 361.  
Dittrich, M. und Freund, S., Über gleichzeitige Abscheidung von Titan und Zirkon bei Gegenwart v. Eisen 56, 337.  
— — Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium 56, 344.  
— — Trennung von Titan u. Thorium mittels Ammoniumsalicylat 56, 346.  
— — Trennung des Thoriums, Titans und Zirkoniums von Eisen 56, 348.  
Doński, L., Über die Legierungen des Calciums mit Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon und Kupfer 57, 185.  
Drushel, W. A., Die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltinitrit 56, 223.

### E.

Efremow, N. siehe: Zemczužny.  
Erler, O. siehe: Ley, H.

**F.**

- Forbes, G. Sh. siehe: Richards, Th. W.  
 Fraenkel, F., Über die Existenzgebiete der Ferrosulfathydrate 55, 223.  
 Franklin, E. C., Kalium-Ammonozinkat 55, 195.  
 Franzen, H., Zur Analyse hochprozentiger Gase 57, 395.  
 Freund, S. siehe: Dittrich, M.

**G.**

- Gibson, J. A. siehe: Sanger, Ch. R.  
 Glixelli, St., Zur Theorie der  $H_2S$ -Fällung der Metalle. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinksalze 55, 297.  
 Gontermann, W., Über Antimon-Bleilegierungen 55, 419.  
 Gooch, F. A. und Osborne, R. W., Die Reaktion zwischen Kalium-Aluminiumsulfat und einem Bromid-Bromatgemisch 55, 188.  
 — und Heath, F. H., Die jodometrische Bestimmung von Kupfer 55, 119.  
 Groschuff, E. siehe: Mylius, F.  
 Gruener, H., Der Dampfdruck von Schwefel bei niederen Temperaturen 56, 145.  
 Guttman, A. siehe: Herz, W.  
 Gwyer, A. G. C., Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium 57, 113.

**H.**

- Haber, F., Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan 57, 154.  
 Hahl, H. siehe: Tafel, J.  
 Heath, F. H. siehe: Gooch, F. A.  
 Herz, W. und Anders, G., Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. V 55, 271.

- Herz, W. und Guttman, A., Über Wismutoxydulverbindungen. II 56, 422.  
 Hindrichs, J., Über die Legierungen des Zinks mit Kadmium 55, 415.  
 Holmberg, B., Über Antimon und Zinnthioglykolsäuren 56, 385.

**J.**

- Jacobsen, C. L. siehe: Coehn, A.  
 Jeriomin, K., Über Kupfer-Wismutlegierungen 55, 412.  
 Jones, G. siehe: Richards, Th. W.  
 Jordis, E., Beiträge zur Kenntnis d. Silikate 56, 296.  
 Jörgensen, G., Über einige Adsorptionserscheinungen 57, 353.  
 Jost, F., Über das Ammoniakgleichgewicht 57, 414.  
 Isaac, E. siehe: Tammann, G.

**K.**

- Katayama, M., Über die Natur der Jodstärke 56, 209.  
 Kerschbaum, F. siehe: Kremann, R.  
 Kremann, R. und Kerschbaum, F., Über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser in Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen 56, 218.  
 Kurbatow, V., Über eine neue polymorphe Form von Jod 56, 230.

**L.**

- Lautsch, siehe: Tammann.  
 Lewis, G. N., Die spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Volumen und das Gesetz von Dulong und Petit 55, 200.  
 Ley, H. und Erler, O., Über Salz- und Komplexsalz-Bildung bei hydroxylhaltigen organischen Säuren 56, 401.

Linck, G., Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen-  
gruppe 56, 393.

Loebel, H. siehe: Rosenheim, A.

Lundberg, J., Über den Zustand  
der Chromate und Bichromate in  
wässrigen Lösungen 55, 426.

Luther, R. und Pokorný, F., Über  
das elektrochemische Verhalten des  
Silbers und seiner Oxyde 57, 290.

### M.

Marino, L., Über die Existenz einer  
neuen Art von Dioxyden 56, 233.

Mawrow, Fr., Divanadylhypophos-  
phit 55, 147.

Meyer, R. J. und Rötgers, K., Die  
Dissoziationstemperaturen der Man-  
ganoxyde  $MnO_2$  u.  $Mn_2O_3$  in Luft  
und Sauerstoff 57, 104.

Mikusch, M., Das System  $ZnO-CO_2-$   
 $H_2O$  56, 365.

Morgan, J. L. R. und Benson, H.  
K., Die Bestimmung von Molekel-  
gewichten durch Verteilungsversuche  
55, 356.

— — Geschmolzene krystallwasser-  
haltige Salze als Lösungsmittel für  
die Gefrierpunktmethode 55, 261.

— und Owen, P. T., Geschmolzene  
krystallwasserhaltige Salze als Lö-  
sungsmittel für die Gefrierpunkts-  
methode II 56, 168.

Moser, L., Zur jodometrischen Be-  
stimmung des Kupfers nach de Haën  
56, 143.

Müller, A., Über die Herstellung v.  
Metalloxydhydrosolen durch An-  
ätzung (Peptisation) der Gele 57,  
311.

Murschhauser, H. s.: Prandtl, W.  
Mylius, F., Die Eosinreaktion des  
Glases an Bruchflächen 55, 233.

— und Groschuff, E., Über Ent-  
stehung u. Veränderung von wasser-  
haltigem Glase 55, 101.

### N.

Newton, H. D., Verfahren zur volu-  
metrischen Bestimmung von Titan  
57, 278.

### O.

Osborne, A. W. siehe: Gooch, F. H.  
Owen, P. T. siehe: Morgan, J. L. R.

### P.

Parravano, N. und Pasta, A., Über  
Chromate 57, 240.

Pasta, A. siehe: Parravano, N.

Pfeiffer, P., Beitrag zur Konstitu-  
tionsfrage des Chromchloridpyridins  
55, 97.

— Zur Stereochemie des Chroms 56,  
261. 279.

— und Tilgner, M., Dirhodanato-  
tetraminchromisalze 55, 361.

Plotnikow, W. A., Über die Ver-  
bindung von Aluminiumbromid mit  
Äther 56, 53.

Pokorný, F. siehe: Luther, R.

Prandtl, W. und Murschhauser,  
H., Über das Spratzen der sauren  
Vanadate einwertiger Metalle 56, 173.

Preuner, J., Dissoziation d. Schwefel-  
wasserstoffes 55, 279.

Puschin, N., Das Potential und die  
chemische Konstitution der Metall-  
legierungen 56, 1.

### R.

Rabe, O., Studien über Thallium-  
oxyde. III 55, 130.

Richards, Th. W. und Forbes, G.  
Sh., Die quantitative Synthese von  
Silbernitrat und die Atomgewichte  
von Stickstoff und Silber 55, 34.

— und Jones, G., Das Molekular-  
gewicht von Silbersulfat und das  
Atomgewicht von Schwefel 55, 72.

Rohland, P., Über die Adsorptions-  
fähigkeit der Hydrate des Siliciums,  
Aluminiums und Eisens 56, 46.



- Rosenheim, A., Über Antimonthioglykolsäure 57, 359.  
— und Loebel, H., Über ein Sulfat des dreiwertigen Urans 57, 234.  
Rötgers, K. siehe: Meyer, R. J.  
Ruff, O., Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts 57, 220.  
Rykowskoy, A. s.: Żemczużny, S.

### S.

- Sahmen, R., Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium 57, 1.  
Sanger, Ch. R. und Gibson, J. A., Die Bestimmung von kleinen Antimonmengen nach dem Verfahren v. Berzelius-Marsh 55, 205.  
— und Black, O. F., Die Bestimmung von Arsen im Urin 56, 153.  
Seubert, K. und Carstens, J., Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel. II 56, 357.  
Smith, D. P., Über die Legierungen des Kaliums mit Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei 56, 109.  
Spitalsky, E., Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze 56, 72.  
Stein, G., Über die Darstellung einiger Silicate. II 55, 159.  
Storz, L. siehe: Weinland, R. F.  
Strömholm, D., Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Mercurisalze entstehen 57, 72.

### T.

- Tafel, J. und Hahl, H., Über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden 56, 375.  
Tammann, G., Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden 55, 289.

- Tammann, G. und Isaac, E., Über die Legierungen des Eisens mit Platin 55, 63.  
— — Über das Verhalten von Eisen zu Blei, Wismut, Thallium und Cadmium 55, 58.  
— und Lautsch, Über die Legierungen des Eisens mit Molybdän 55, 386.  
— und Treitschke, W., Über die Legierungen des Eisens mit Chrom 55, 402.

- Tilgner, M. siehe: Pfeiffer, P.  
Tołłoczko, St. siehe: Brunner, M. L.  
Treitschke, W. s.: Tammann, G.

### U.

- Urasow, S. siehe: Żemczużny, S.

### V.

- Voss, G., Die Legierungen: Nickel-Zinn, Nickel-Blei, Nickel-Thallium, Nickel-Wismut, Nickel-Chrom, Nickel-Magnesium, Nickel-Zink und Nickel-Cadmium 57, 34.

### W.

- Wartenberg, H. v., Einige Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen 56, 320.  
Weinland, R. F. und Storz, L., Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege 56, 429.  
Williams, R. S., Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn; des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei. 55, 1.  
Wilson, J. H. siehe: Baxter, G. P.

Witzmann, W. siehe: Wöhler, L.

Wöhler, L. und Martin, Fr., Eine neue Oxydationsstufe des Palladiums 57, 398.

— und Witzmann, W., Die Oxyde des Iridiums 57, 323.

Wölbling, H., Zur Chemie des Schwefelstickstoffs 57, 281.

**Z.**

Žemčužny, S., Die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten 57, 267.

— und Efremow, N., Phosphide des Mangans 57, 241.

—, Urasow, S. und Rykowski, A., Legierungen des Mangans mit Kupfer und Nickel 57, 253.

## Sachregister.

### A.

- Adsorptionserscheinungen, über einige 57, 353.  
Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Siliciums, Aluminiums, Eisens 56, 46.  
Alkalien, Formulierung der Chloride 55, 175.  
Aluminium siehe: Legierungen.  
Aluminiumbromid, Verbindung mit Äther 56, 53.  
Aluminiumhaloide 56, 49.  
— Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf 55, 152.  
Aluminiumoxydhydrate 56, 46.  
Amine, Einwirkung auf Merkurisalze 57, 72.  
Ammoniak, Einwirkung auf Merkurisalze 57, 72.  
Ammoniakgleichgewicht 57, 414.  
Ammonozinkat des Kaliums 55, 195.  
Analyse, hochprozentige Gase 57, 395.  
Antimon, Bestimmung kleiner Mengen 55, 205.  
— siehe: Legierungen.  
Antimonthioglykolsäure 57, 359.  
Antimon- und Zinnthioglykolsäuren 56, 385.  
Arsen, Bestimmung im Urin 56, 153.  
Äther, Verbindung mit Aluminiumbromid 56, 53.  
Atomgewichtskommission, Bericht der 56, 353.  
Atomgewicht des Bleis 57, 174.  
— von Schwefel 55, 72.  
— von Silber 55, 34.  
— von Stickstoff 55, 34.

Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 56, 58.

### B.

- Beiträge zur Kenntnis der Silikate 56, 296.  
Bichromate und Chromate 55, 426.  
Blei, Atomgewicht 57, 174.  
— siehe: Legierungen.

### C.

- Calcium siehe: Legierungen.  
Chrom siehe: Legierungen.  
— zur Stereochemie des 56, 261. 279.  
Chromate 56, 246; 57, 246.  
— und Bichromate in wässrigen Lösungen 55, 426.  
Chromchloridpyridin 55, 197.  
Chromisulfat 57, 361.  
Chromsäure als Oxydationsmittel 56, 357.  
— und ihre Salze, Zur Katalyse durch 56, 72.  
Cupri-o siehe: Kupri-o.

### D.

- Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen 56, 320.  
Dampfdruck von Schwefel bei niedriger Temperatur 56, 145.  
Darstellung einiger Silikate 55, 159.  
Dioxyde, über die Existenz einer neuen Art 56, 233.  
Dissoziation des Schwefelwasserstoffes 55, 279.



Dissoziationstemperaturen der Manganoxyde  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in Luft und Sauerstoff 57, 104.

Divanadylhypophosphat 55, 147.

Dulong und Petitsches Gesetz 55, 200.

### E.

Ebullioskopische Bestimmungen in Phosgen, Äthylechlorid u. Schwefeldioxyd 55, 371.

Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Mercurisalze 57, 72.

— v. Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide 55, 152; 56, 49.

— von Schwefelwasserstoff auf Zinksalze 55, 297.

Eisen siehe: Legierungen.

—, Trennung von Thorium, Titan und Zirkon 56, 348.

Eisenoxydhydrate 56, 46.

Elektrochemisches Verhalten des Goldes und seine Passivität 55, 321.

— — des Silbers und seiner Oxyde 57, 290.

Elektrolytische Reduktion d. Hydroxylamins an Kupferkathoden 56, 375.

Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Bromisulfats 57, 361.

Elemente, Fähigkeit miteinander Verbindungen zu bilden 55, 289.

Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate 55, 223.

Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen 55, 233.

### F.

Faradaysches Gesetz bei heißem Porzellan 57, 154.

Ferrosulfat-Hydrate, über das Existenzgebiet der 55, 223.

Fluoride u. Oxyde des fünfwertigen Wismuts 57, 220.

### G.

Gase, Analyse hochprozentiger — 57, 395.

Gefrierpunktmethode mit geschmolzenen krystallwasserhaltigen Salzen als Lösungsmittel 55, 261; 56, 168.

Glas, Eosinreaktion des 55, 233.

— wasserhaltiges 55, 101.

Gold, elektrochemisches Verhalten u. Passivität 55, 321.

### H.

Heteromorphe Modifikationen der Phosphor-Arsengruppe 56, 393.

Hydrate der Oxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens, Adsorptionsfähigkeit 56, 46.

Hydrolyse des Chromisulfats 57, 361.

— der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co 57, 378.

Hydroxylamin, elektrolytische Reduktion des 56, 375.

Hydroxylhaltige organische Säuren, Komplexsalzbildung 56, 401.

### J.

Jod, eine neue polymorphe Form 56, 230.

Jodometrische Bestimmung des Kupfers nach de Haën 56, 143.

— — von Kupfer 55, 119.

Jodstärke 56, 209.

Iridium, die Oxyde des 57, 323.

### K.

Kadmium siehe: Legierungen.

Kalium siehe: Legierungen.

Kalium-Aluminiumsulfat, Reaktion mit einem Bromid-Bromatgemisch 55, 188.

— Ammonozinkat 55, 194.

— volumetrische Bestimmung 56, 223.

Kaliumchlorid, Schmelze mit Silberchlorid u. Kaliumchromaten 57, 267.

Kaliumchromate, Schmelzen mit Kaliumchlorid 57, 267.  
 Kaliumjodid, Löslichkeit in Wasser 56, 218.  
 Katalyse durch Chromsäure u. ihre Salze 56, 72.  
 Kobalt siehe: Legierungen.  
 Kobaltnitrit 56, 223.  
 Kohlenoxychlorid, Einwirkung auf Aluminiumhaloide 55, 152; 56, 49.  
 Komplexsalzbildung organischer Säuren 56, 401.  
 Kupfer siehe: Legierungen.  
 — jodometrische Bestimmung 55, 119; 56, 143.  
 Kupfersulfid, Reduktion zu Kupfersulfür 56, 429.  
 Kuprochlorid, Formulierung 55, 175.

#### L.

##### Legierungen:

Aluminium mit Blei, Kadmium, Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel 57, 113.  
 — — Calcium 57, 185.  
 — — Kalium 56, 109.  
 Antimon mit Blei 55, 419.  
 — — Calcium 57, 185.  
 — — Chrom, Mangan, Silicium, Zinn 55, 1.  
 Blei mit Aluminium 57, 113.  
 — — Antimon 55, 419.  
 — — Calcium 57, 185.  
 — — Eisen 55, 58.  
 — — Kalium, Mangan 55, 1.  
 — — Nickel 57, 34.  
 Calcium mit Zink, Kadmium, Aluminium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Antimon u. Kupfer 57, 185.  
 Chrom mit Antimon 55, 1.  
 — — Eisen 55, 402.  
 — — Nickel 57, 34.  
 — — Wismut 55, 1.  
 Eisen mit Aluminium 57, 113.  
 — — Blei, Kadmium 55, 58.  
 — — Chrom 55, 402.  
 — — Kupfer 57, 1.  
 — — Molybdän 55, 386.  
 — — Platin 55, 63.

Eisen mit Thallium 55, 58.  
 — — Wismut 55, 58.  
 Cadmium mit Calcium 57, 185.  
 — — Eisen 55, 58.  
 — — Kalium 56, 109.  
 — — Nickel 57, 34.  
 — — Zink 55, 415.  
 Kalium mit Aluminium, Blei, Cadmium, Magnesium, Wismut, Zinn, Zink 56, 109.  
 — — Magnesium 57, 1.  
 Kobalt mit Aluminium 57, 113.  
 — — Kupfer 57, 1.  
 Kupfer mit Calcium 57, 185.  
 — — Eisen, Kobalt, Mangan 57, 1.  
 — — Mangan 57, 258.  
 — — Wismut 55, 412.  
 Magnesium-Kalium 56, 109; 57, 1.  
 — — Nickel 57, 34.  
 Mangan mit Antimon, Blei 55, 1.  
 — — Kupfer 57, 1. 253.  
 — — Nickel, Kupfer 57, 253.  
 — — Zinn 55, 1.  
 Molybdän mit Eisen 55, 386.  
 Nickel mit Aluminium 57, 113.  
 — — Blei, Kadmium, Chrom, Magnesium, Thallium, Wismut, Zinn, Zink 57, 34.  
 Platin mit Eisen 55, 63.  
 Silicium mit Antimon, Wismut 55, 1.  
 Thallium mit Calcium 57, 185.  
 — — Eisen 55, 58.  
 — — Nickel 57, 34.  
 Wismut mit Calcium 57, 185.  
 — — Chrom 55, 1.  
 — — Eisen 55, 58.  
 — — Kalium 55, 109.  
 — — Kupfer 55, 412.  
 — — Nickel 57, 34.  
 — — Silicium 55, 1.  
 Zinn mit Antimon 55, 1.  
 — — Calcium 57, 185.  
 — — Kalium 56, 109.  
 — — Mangan 55, 1.  
 — — Nickel 57, 34.  
 Zink mit Kadmium 55, 415.  
 — — Kalium 56, 109.  
 — — Nickel 57, 34.

Legierungen, Chemische Konstitution und Potentias 56, 1.

Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser in Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen 56, 218.

Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen 55, 271.

### M.

Magnesium siehe: Legierungen.

Mangan, Phosphide 57, 241.

— siehe: Legierungen.

Manganoxyde, Dissoziations Temperaturen 57, 104.

Mercurisalze, Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 57, 72.

Merkurochlorid, -bromid, -jodid, Formulierung 55, 175.

Metalloxydhydrosole, Herstellung durch Anätzen (Peptisation d. Gele) 57, 311.

Modifikationen, heteromorphe, der Phosphor-Arsengruppe 56, 393.

Molekulargewicht, Silbersulfat und das Atomgewicht von Schwefel 55, 72.

— ebullioskopische Bestimmungen 55, 371.

Molekulargewichtsbestimmung durch Verteilungsversuche 55, 356.

Molybdän siehe: Legierungen.

### N.

Nickel siehe: Legierungen.

### O.

Organische Säuren, Komplexbildung 56, 401.

Oxydationsstufe des Palladiums, neue 57, 398.

Oxyde des Iridiums 57, 323.

— und Fluoride des fünfwertigen Wismuts 57, 220.

### P.

Palladium, neue Oxydationsstufe 57, 398.

Passivität des Goldes 55, 321.

Phosphide des Mangans 57, 241.

Phosphorgruppe, heteromorphe Modifikationen der 56, 393.

Platin siehe: Legierungen.

Polymorphe Form von Jod 56, 230.

Porzellan, Faradaysches Gesetz bei Stromdurchgang durch heißes 57, 154.

Potential u. chemische Konstitution der Metallegierungen 56, 1.

### R.

Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege 56, 429.

—, elektrolytische, des Hydroxylamin an Kupferkathoden 56, 375.

Revision des Atomgewichtes von — siehe: Atomgewichte.

### S.

Salz- und Komplexsalzbildung bei hydroxylhaltigen organischen Säuren 56, 401.

Salze, Hydrolyse 57, 378.

Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumbromaten 57, 267.

Schwefel, Atomgewicht 55, 72.

— Dampfdruck bei niedriger Temperatur 56, 145.

Schwefelstickstoff 57, 281.

— Einwirkung auf Zinksalze 55, 297.

— Dissoziation 55, 279.

Silber, Atomgewicht 55, 34.

— und Silberoxyde, elektrochemisches Verhalten 57, 290.

Silberchlorid, Schmelze mit Kaliumchlorid 57, 267.

Silbernitrat, quantitative Synthese und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber 55, 34.

Silicium siehe: Legierungen.

Siliciumoxydhydrate 56, 46.

Silikate, Beiträge zur Kenntnis der 56, 296.

— Darstellung einiger 55, 159.



Spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Volumen u. das Gesetz von Dulong u. Petit 55, 200.

Sprätzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle 56, 173.

Stereochemie des Chroms 56, 261; 56, 279.

Stickstoff, Atomgewicht 55, 34.

Sulfat des dreiwertigen Urans 57, 234.

System,  $\text{ZnO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  56, 365.

#### T.

Thallium siehe: Legierungen.

Thalliumchlorid, zur Formulierung des 55, 175.

Thalliumoxyde 55, 130.

Thorium, Titan und Zirkon, Trennung von Eisen 56, 348.

— Trennung von Titan 56, 348.

Titan, volumetrische Bestimmung 57, 278.

— Thorium und Zirkon, Trennung v. Eisen 56, 348.

— Trennung von Thorium 56, 346.

— — von Zirkon 56, 344.

— und Zirkon, Abscheidung bei Gegenwart von Eisen 56, 337.

#### U.

Uran, über ein Sulfat des dreiwertigen 57, 234.

Urin, Bestimmung des Arsens 56, 153.

#### V.

Vanadate einwertiger Metalle, Sprätzen der 56, 173.

Volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltnitrit 56, 223.

Verteilungsversuche, Molekulargewichtsbestimmung durch 55, 256.

#### W.

Wärme siehe: spezifische Wärme.

Wasserhaltiges Glas, über Entstehung und Veränderung 55, 101.

Wismut siehe: Legierungen.

— Oxyde und Fluoride 57, 220.

Wismutoxydulverbindungen 56, 422.

#### Z.

Zink siehe: Legierungen.

Zinksalze, Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf 55, 297.

Zinn siehe: Legierungen.

Zinnthioglykolsäuren 56, 385.

Zirkon, Abscheidung 56, 337.

—, Thorium und Titan, Trennung v. Eisen 56, 348.

— Trennung von Titan 56, 344.

Zustandsdiagramm der Ferrosulfat-Hydrate 55, 223.

— des Systems  $\text{ZnO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  56, 365.

Zustandsdiagramme siehe auch: Legierungen.



Fig. 1.  
20% Cu + 80% Co  
Geätzt mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   
100fache Vergrößerung.

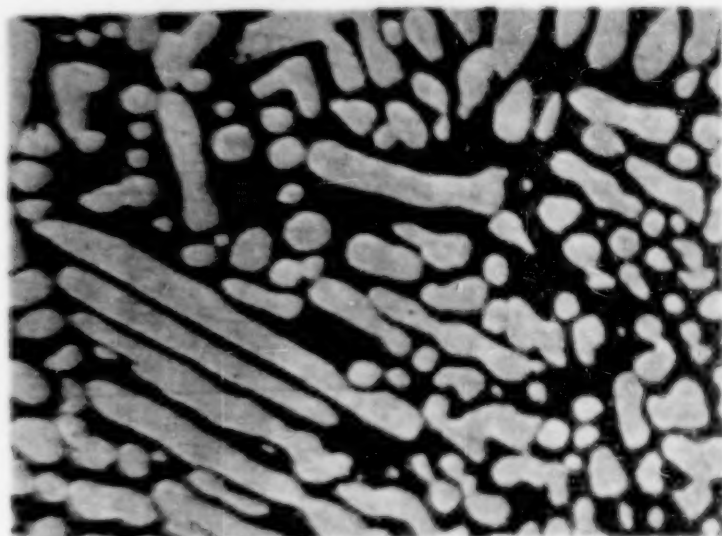


Fig. 2.  
50% Cu + 50% Co  
Geätzt mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   
100fache Vergrößerung.

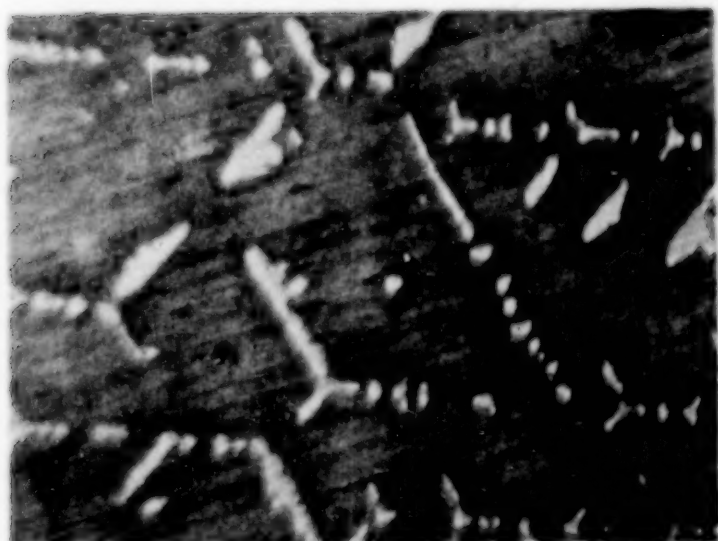


Fig. 3.  
90% Cu + 10% Co  
Geätzt mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   
100fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
15% Cu + 85% Fe  
Geätzt mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   
68fache Vergrößerung.

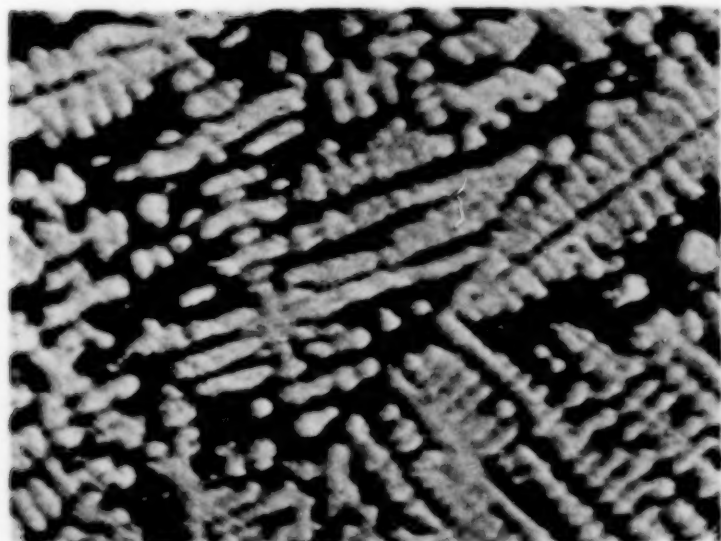


Fig. 5.  
50,4% Cu + 49,6% Fe  
Geätzt mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   
68fache Vergrößerung.



Fig. 6.  
80% Cu + 20% Fe  
Geätzt mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   
68fache Vergrößerung.







Fig. 1.  
30% Cu + 70% Mn  
Schnell gekühlt, geätzt mit  $H_2SO_4$ .  
68fache Vergrößerung.

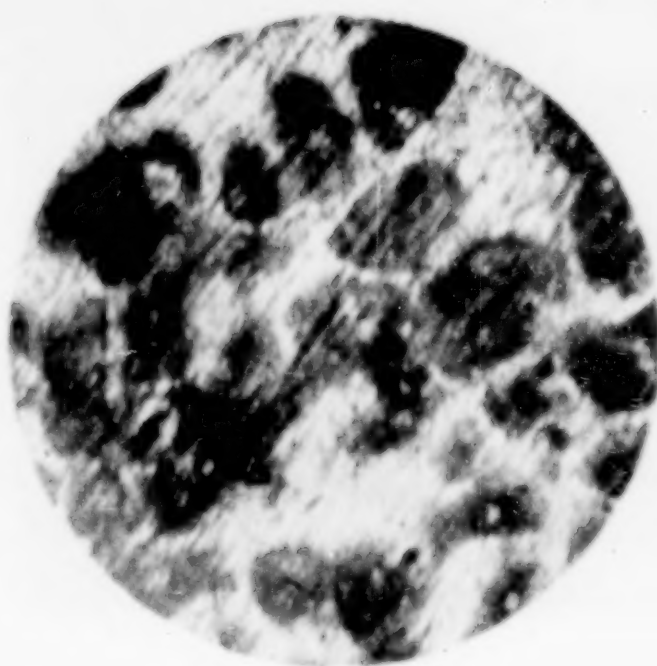


Fig. 2.  
30% Cu + 70% Mn  
Exponiert, geätzt mit  $H_2SO_4$ .  
68fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
50% Cu + 50% Mn  
Schnell gekühlt, geätzt mit  $H_2SO_4$ .  
68fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
50% Cu + 50% Mn  
Schnell gekühlt, geätzt mit  $HNO_3$ .  
68fache Vergrößerung.

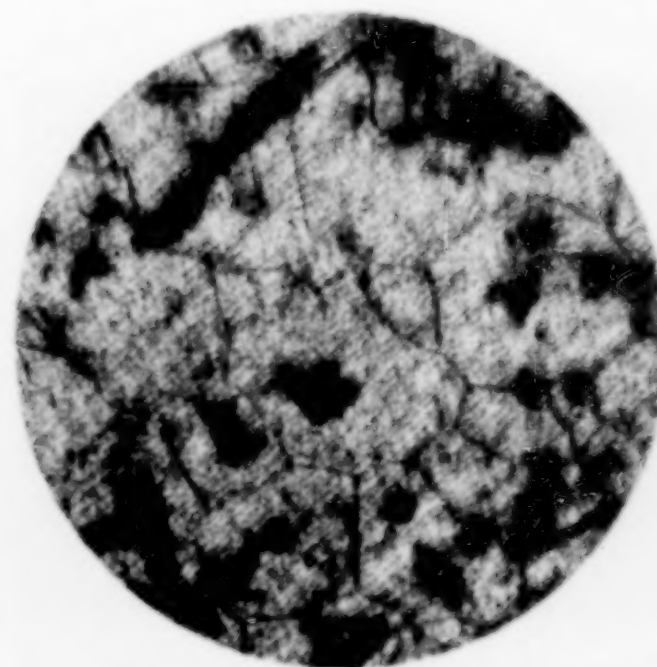


Fig. 5.  
50% Cu + 50% Mn  
Exponiert, geätzt mit  $HNO_3$ .  
68fache Vergrößerung.



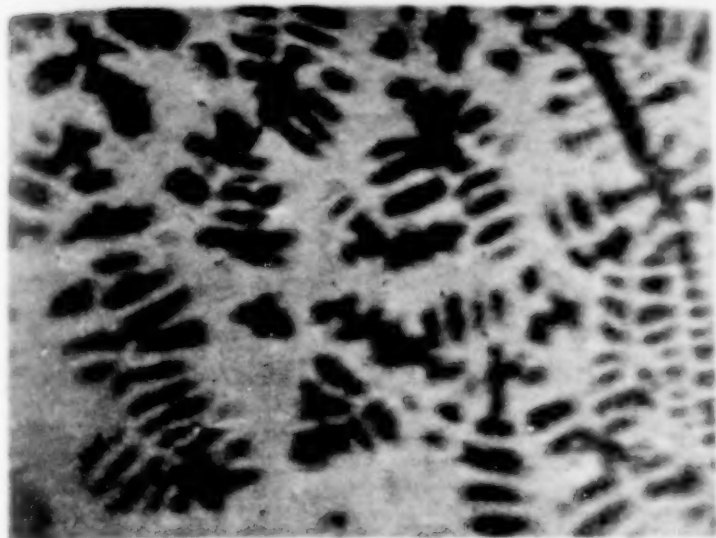


Fig. 1.  
13,2 At.-Proz. Mg + 86,8 At.-Proz. Cu  
Geätzt mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$ .  
68fache Vergrößerung.

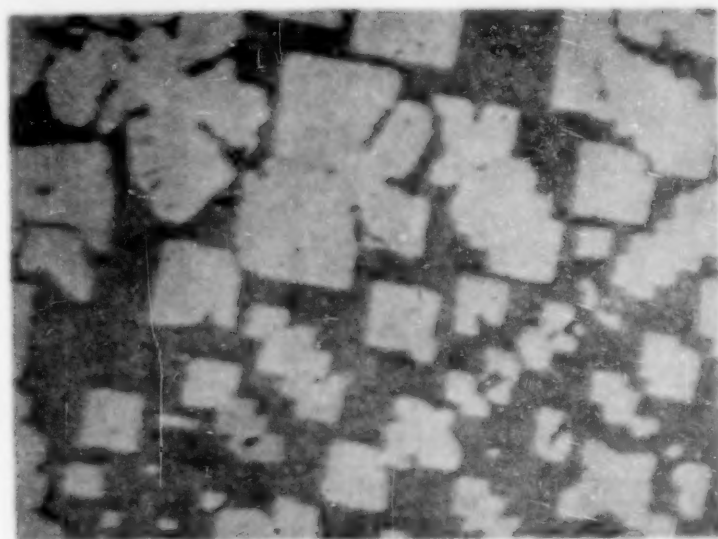


Fig. 2.  
28,3 At.-Proz. Mg + 71,7 At.-Proz. Cu  
Geätzt mit KCN.  
68fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
54,7 At.-Proz. Mg + 45,3 At.-Proz. Cu  
Geätzt mit HCl.  
68fache Vergrößerung.

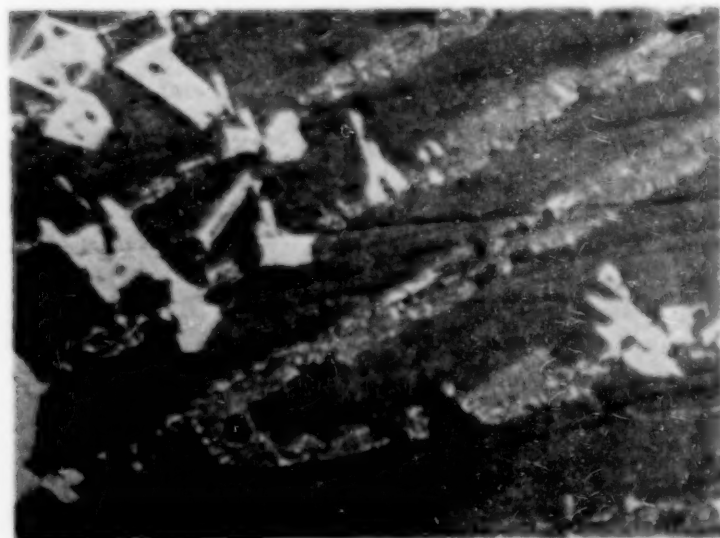


Fig. 4.  
61,6 At.-Proz. Mg + 38,4 At.-Proz. Cu  
Geätzt mit HCl.  
68fache Vergrößerung.

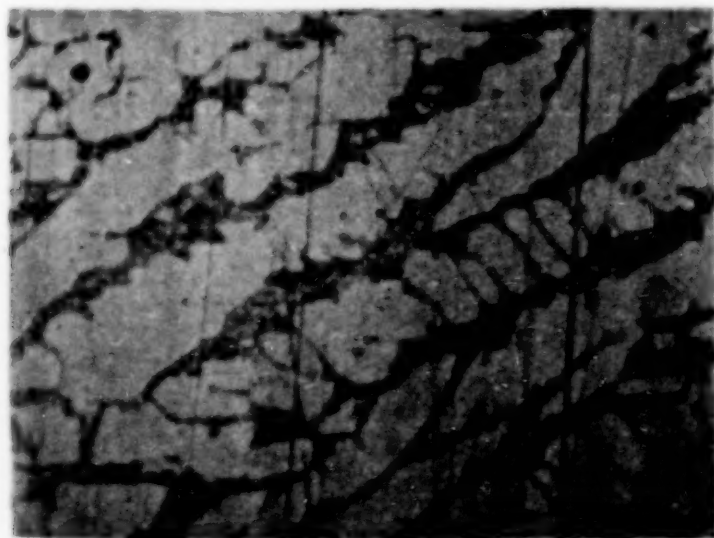


Fig. 5.  
72,4 At.-Proz. Mg + 27,4 At.-Proz. Cu  
Geätzt mit HCl.  
68fache Vergrößerung.

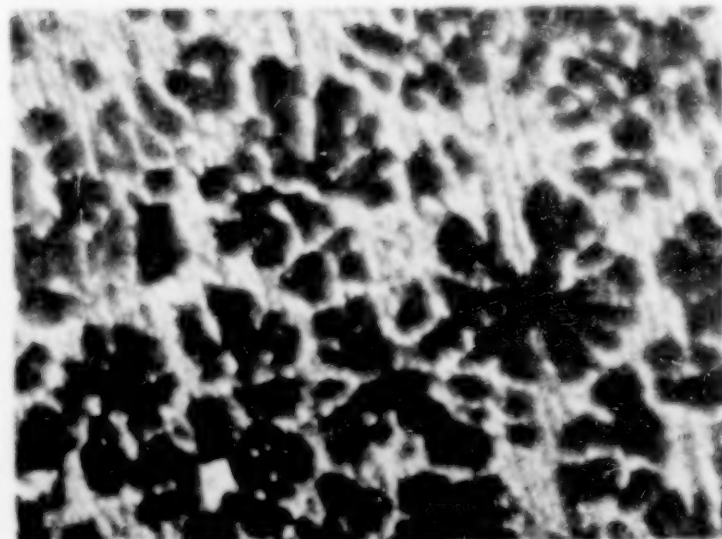


Fig. 6.  
92,0 At.-Proz. Mg + 8,0 At.-Proz. Cu  
Geätzt mit HCl.  
68fache Vergrößerung.





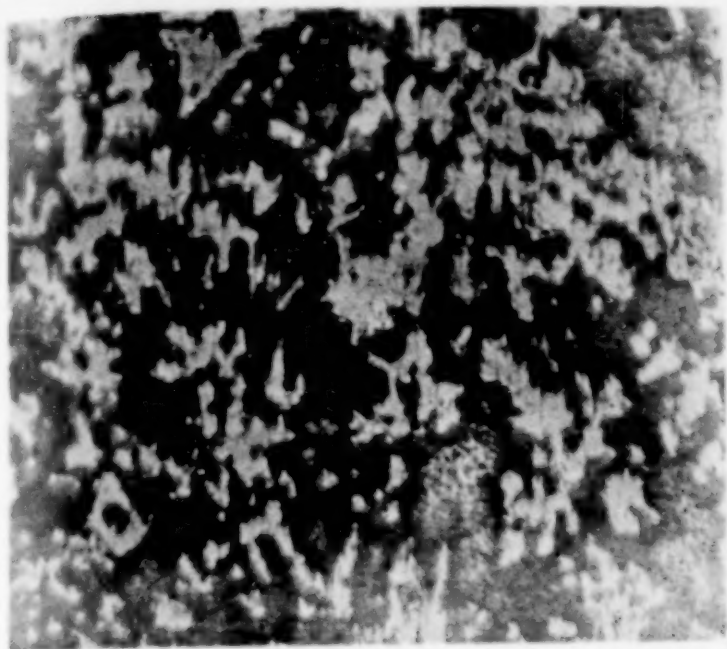


Fig. 1.  
10 Gew.-Proz. Ni + 90 Gew.-Proz. Sn  
70fache Vergrößerung.  
Untere Schicht.

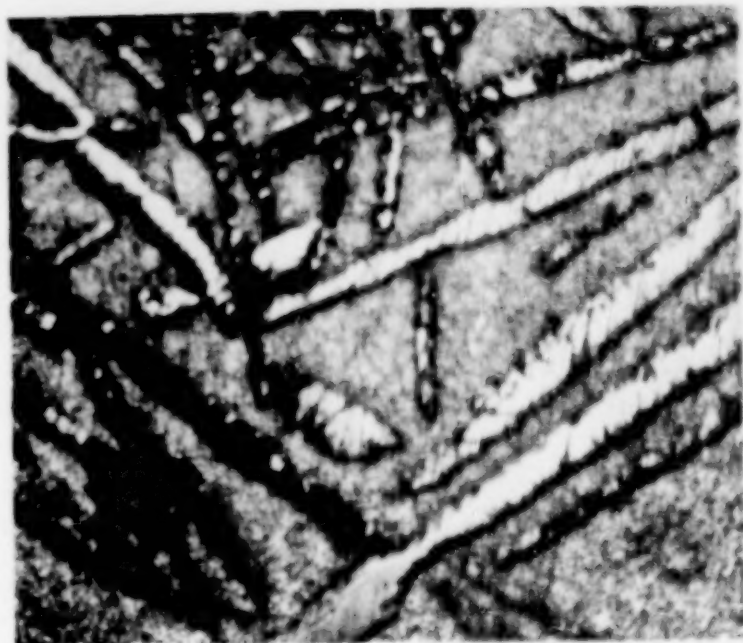


Fig. 2.  
10 Gew.-Proz. Ni + 90 Gew.-Proz. Sn  
24fache Vergrößerung.  
Obere Schicht.

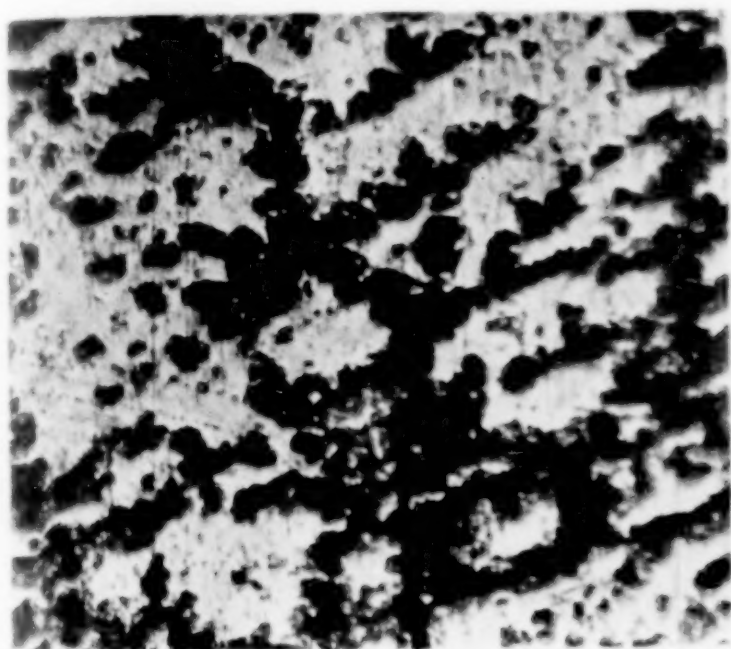


Fig. 3.  
25 Gew.-Proz. Ni + 75 Gew.-Proz. Sn  
70fache Vergrößerung.

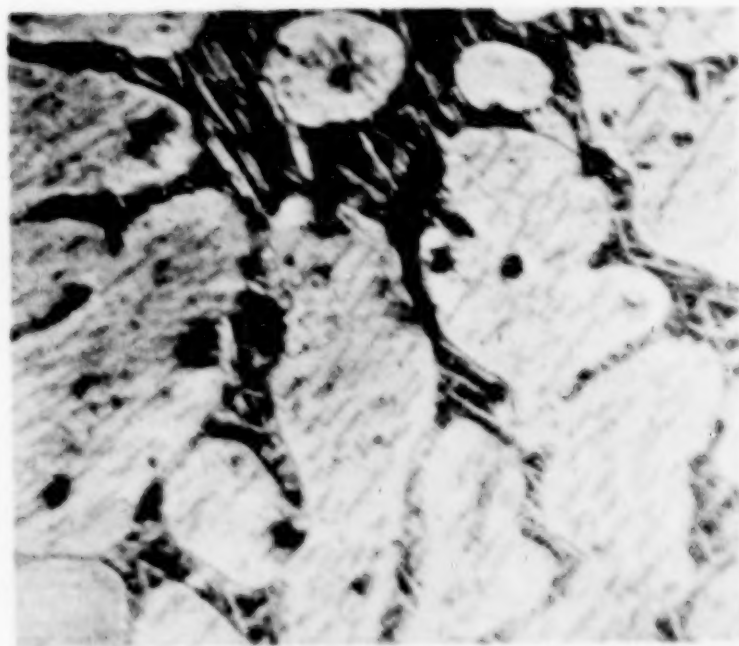


Fig. 4.  
50 Gew.-Proz. Ni + 50 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Langsam gekühlt.



Fig. 5.  
55 Gew.-Proz. Ni + 45 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Langsam gekühlt.

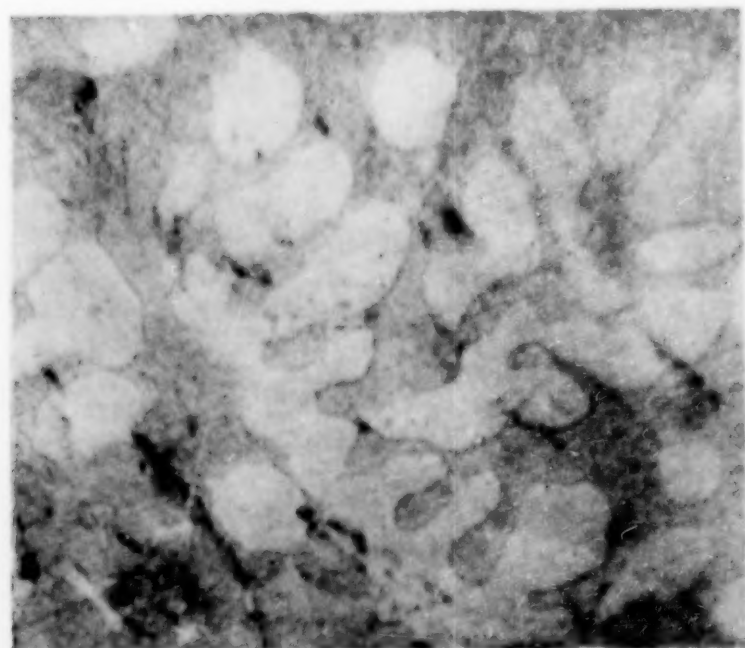


Fig. 6.  
55 Gew.-Proz. Ni + 45 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Schnell gekühlt.





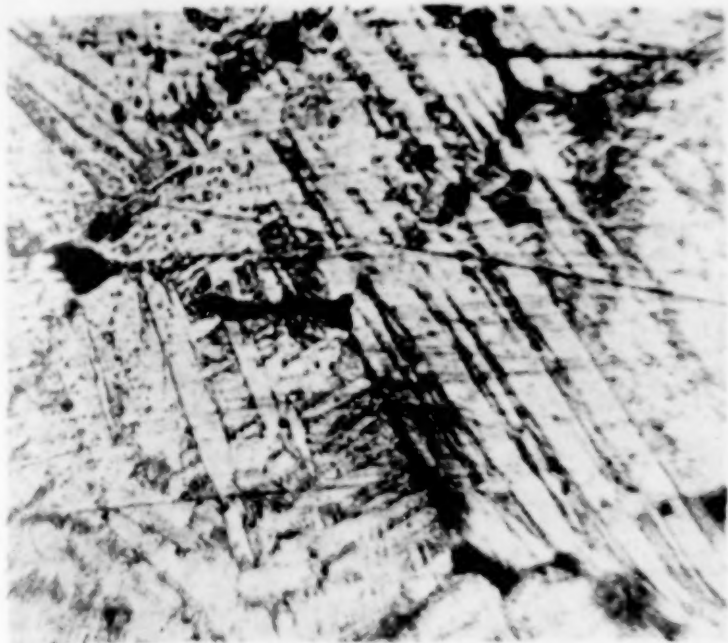


Fig. 7.  
60 Gew.-Proz. Ni + 40 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Langsam gekühlt.

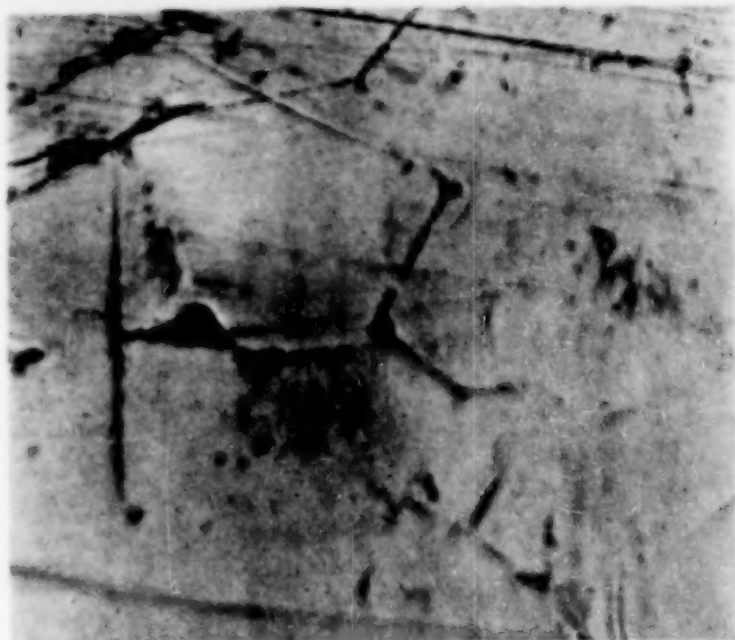


Fig. 8.  
60 Gew.-Proz. Ni + 40 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Schnell gekühlt.

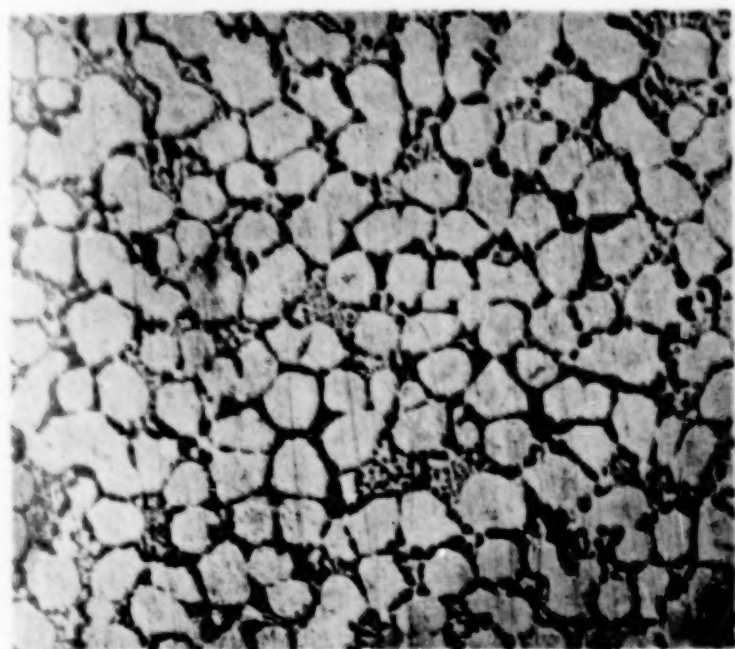


Fig. 9.  
65 Gew.-Proz. Ni + 35 Gew.-Proz. Sn  
70fache Vergrößerung.  
Langsam gekühlt.



Fig. 10.  
67 Gew.-Proz. Ni + 33 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Langsam gekühlt.



Fig. 11.  
70 Gew.-Proz. Ni + 30 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Langsam gekühlt.

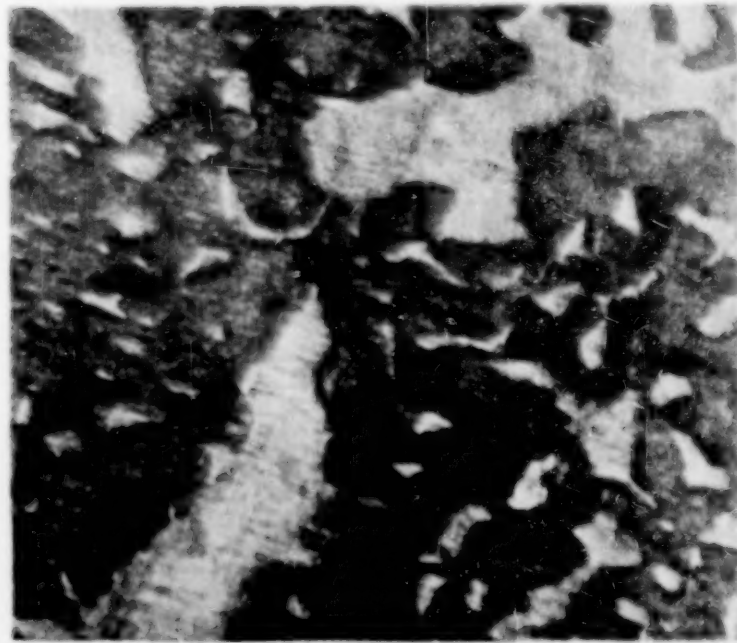


Fig. 12.  
70 Gew.-Proz. Ni + 30 Gew.-Proz. Sn  
180fache Vergrößerung.  
Schnell gekühlt.





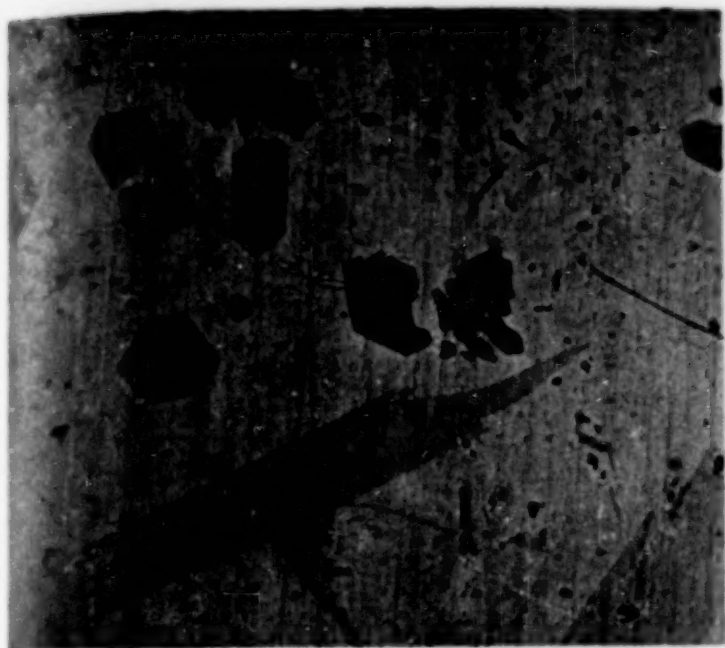


Fig. 1.  
6,7 At.-Proz. Ni, 93,3 At.-Proz. Bi  
68fache Vergrößerung.



Fig. 2.  
12,7 At.-Proz. Ni, 87,3 At.-Proz. Bi  
180fache Vergrößerung.

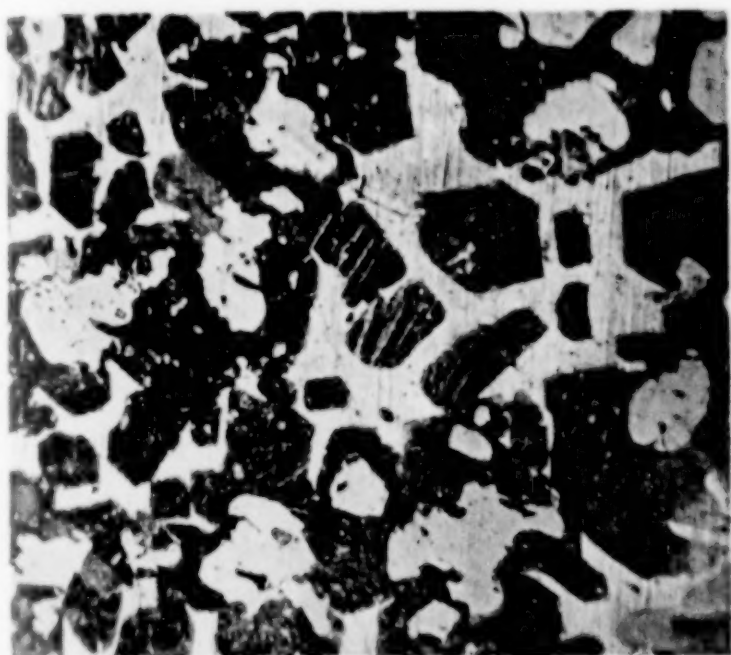


Fig. 3.  
25 At.-Proz. Ni, 75 At.-Proz. Bi  
180fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
25 At.-Proz. Ni, 75 At.-Proz. Bi  
180fache Vergrößerung.  
60 St. exponiert.



Fig. 5.  
50,2 At.-Proz. Ni, 49,8 At.-Proz. Bi  
180fache Vergrößerung.



Fig. 6.  
50,2 At.-Proz. Ni, 49,8 At.-Proz. Bi  
180fache Vergrößerung.  
60 St. exponiert.





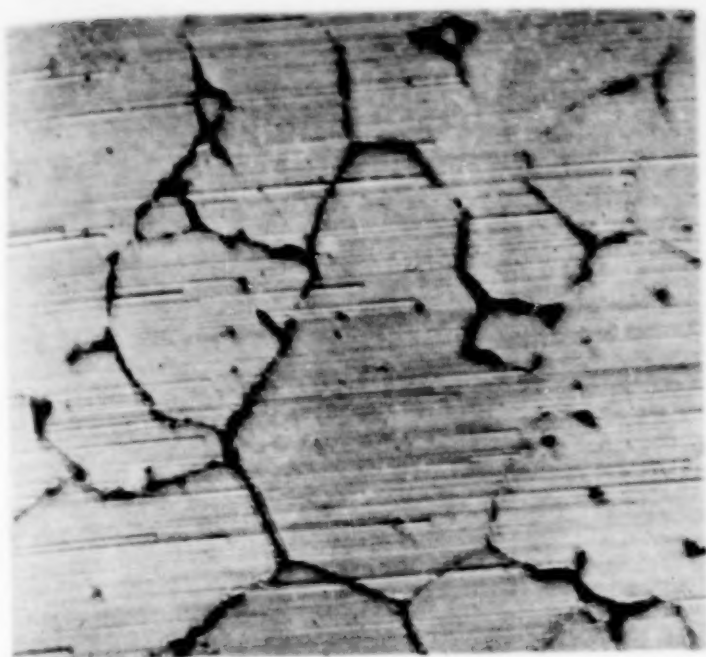


Fig. 1.  
80% Ni, 20% Cr  
180fache Vergrößerung.

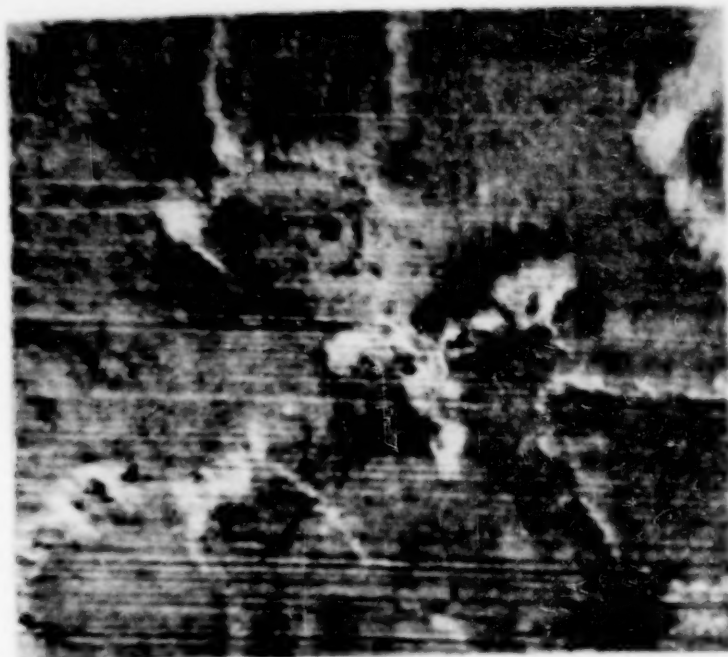


Fig. 2.  
60% Ni, 30% Cr  
180fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
42% Ni, 58% Cr  
180fache Vergrößerung.

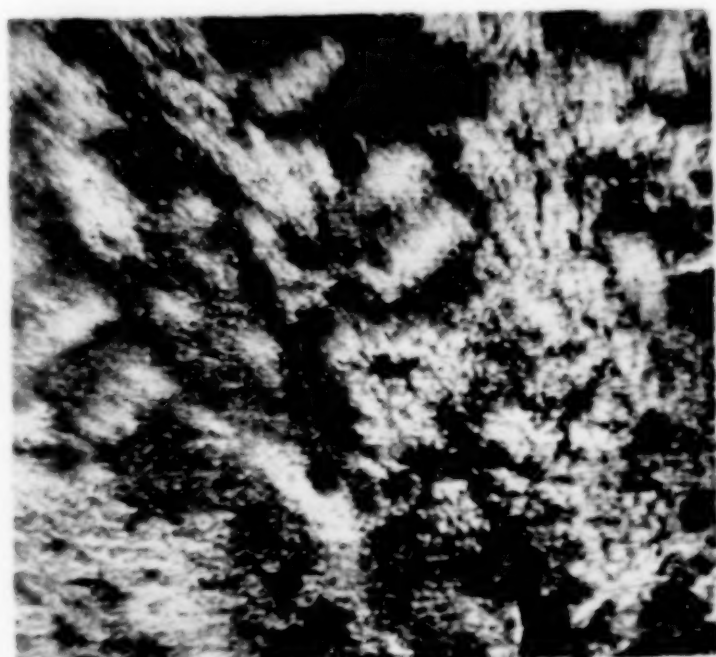


Fig. 4.  
30% Ni, 70% Cr  
180fache Vergrößerung.  
Schnelle Abkühlungsgeschwindigkeit.

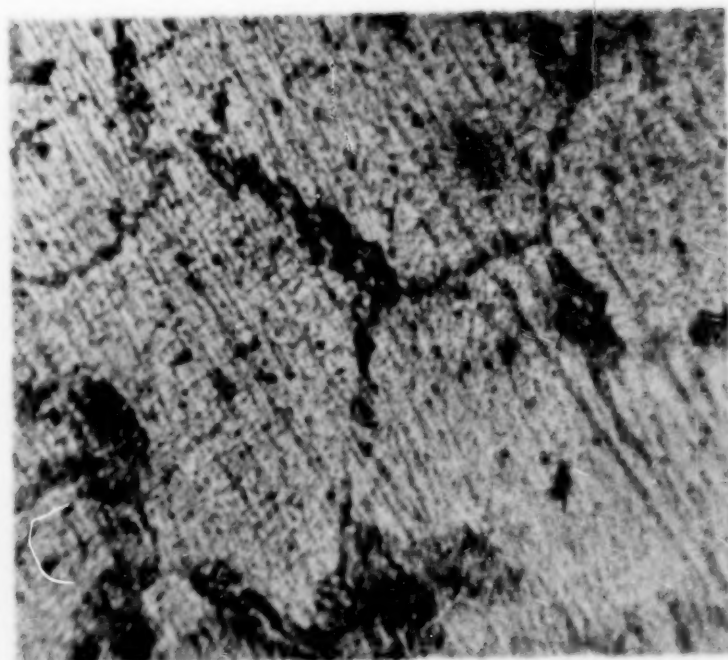


Fig. 5.  
30% Ni, 70% Cr  
180fache Vergrößerung.  
Langsam abgekühlt.







Fig. 1.  
20% Ni, 80% Mg  
180fache Vergrößerung.



Fig. 2.  
35% Ni, 65% Mg  
180fache Vergrößerung.

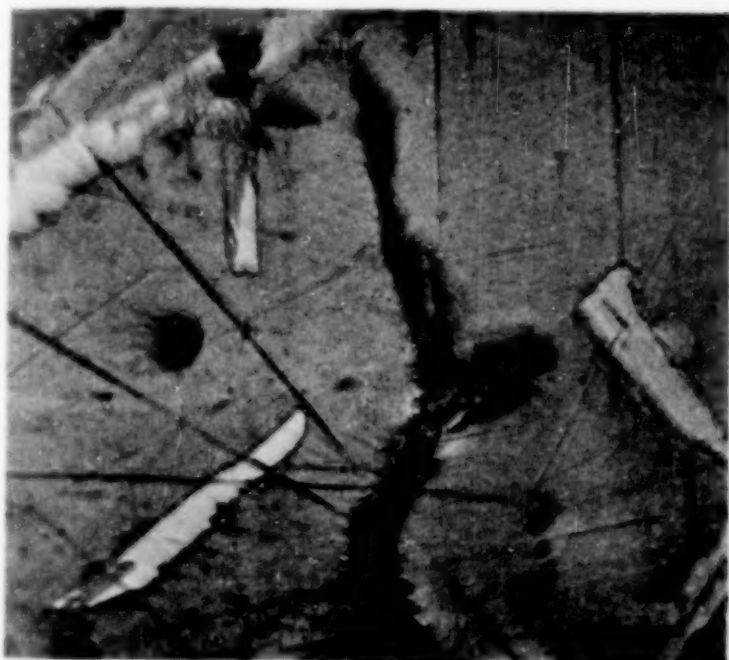


Fig. 3.  
55% Ni, 45% Mg  
180fache Vergrößerung.

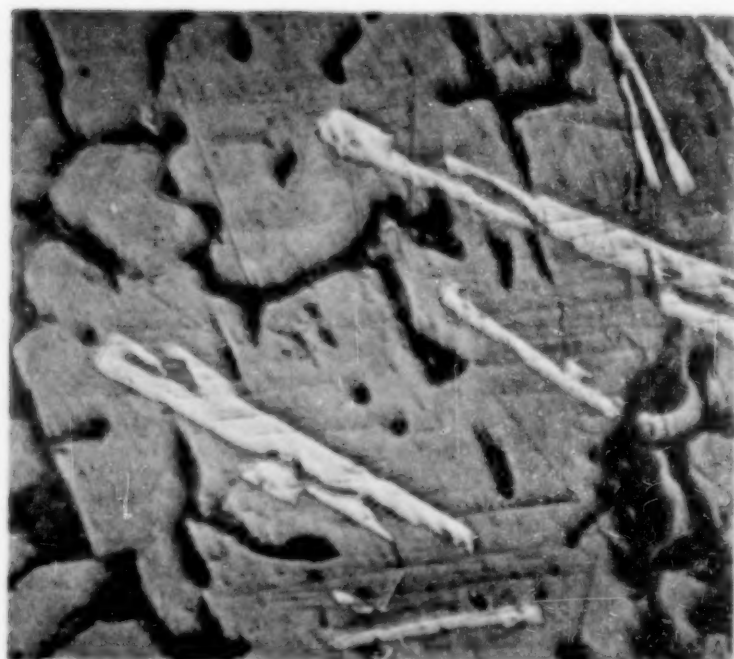


Fig. 4.  
55% Ni, 45% Mg  
70fache Vergrößerung.



Fig. 5.  
60% Ni, 40% Mg  
180fache Vergrößerung.

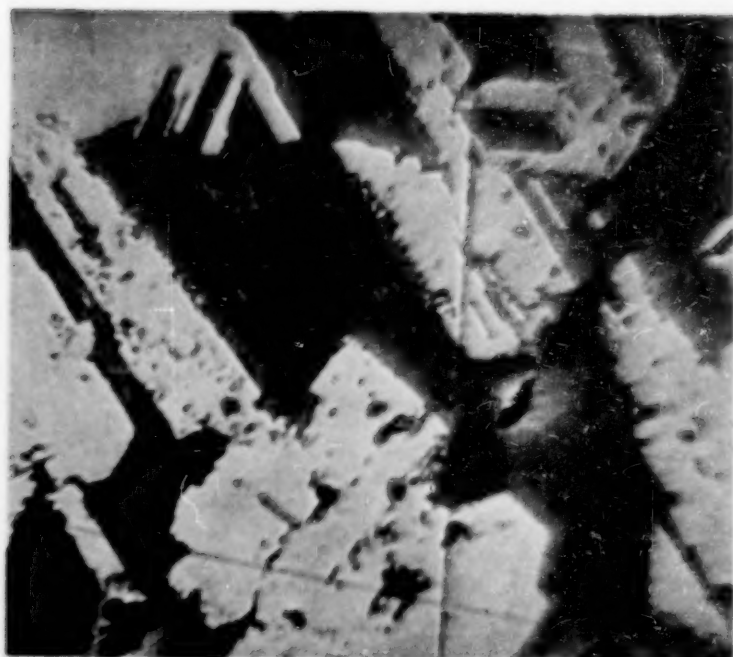


Fig. 6.  
65% Ni, 35% Mg  
180fache Vergrößerung.



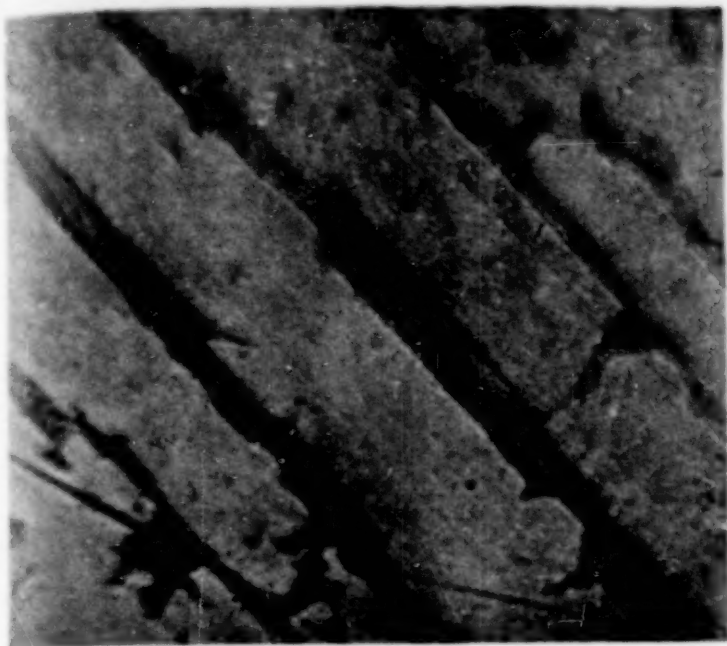


Fig. 7.  
70% Ni, 30% Mg  
180fache Vergrößerung.

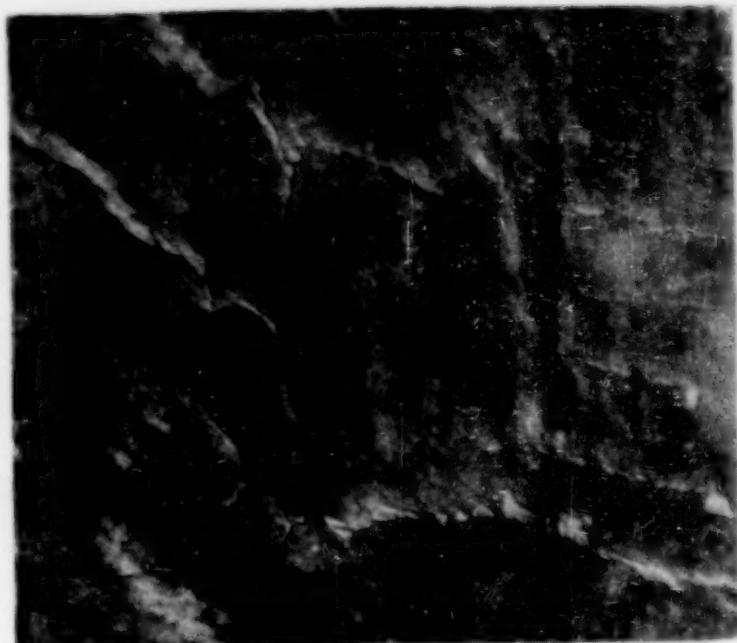


Fig. 8.  
83% Ni, 17% Mg  
180fache Vergrößerung.



Fig. 9.  
85% Ni, 15% Mg  
180fache Vergrößerung.

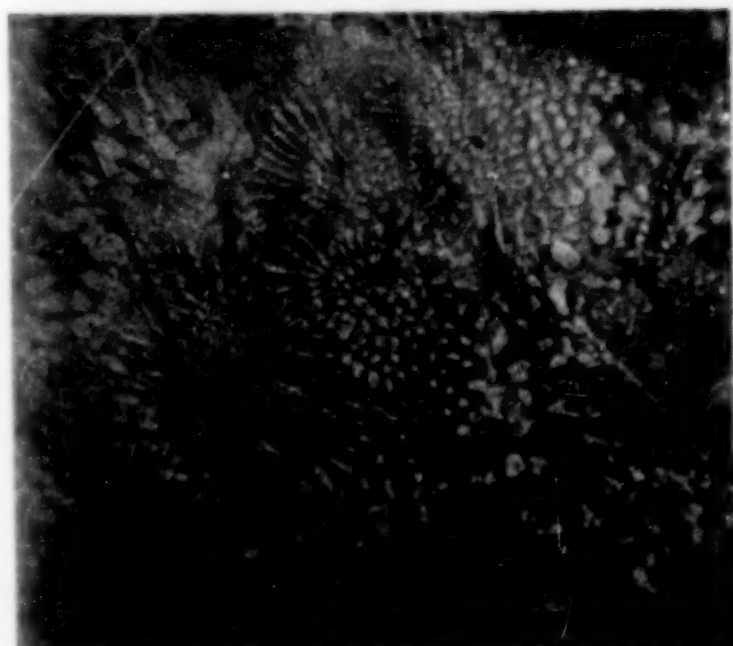


Fig. 10.  
90% Ni, 10% Mg  
250fache Vergrößerung.

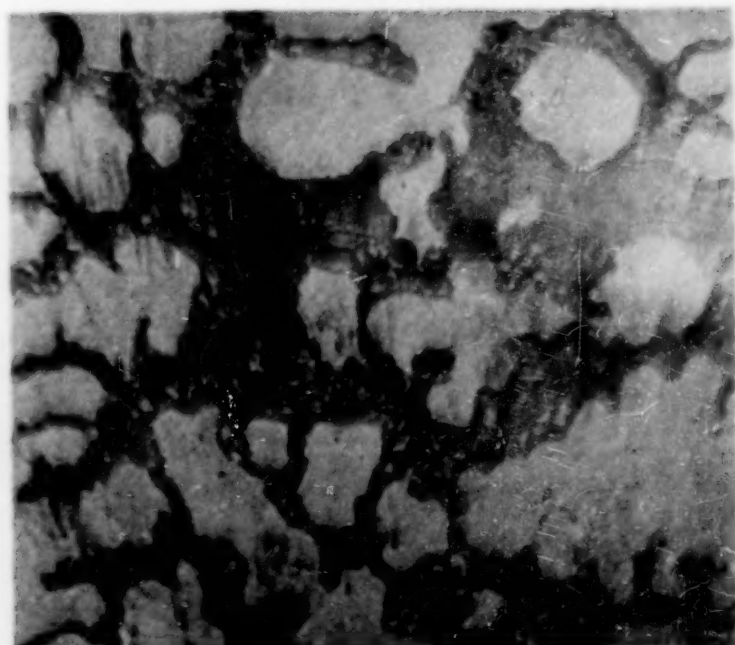


Fig. 11.  
95% Ni, 5% Mg  
180fache Vergrößerung.





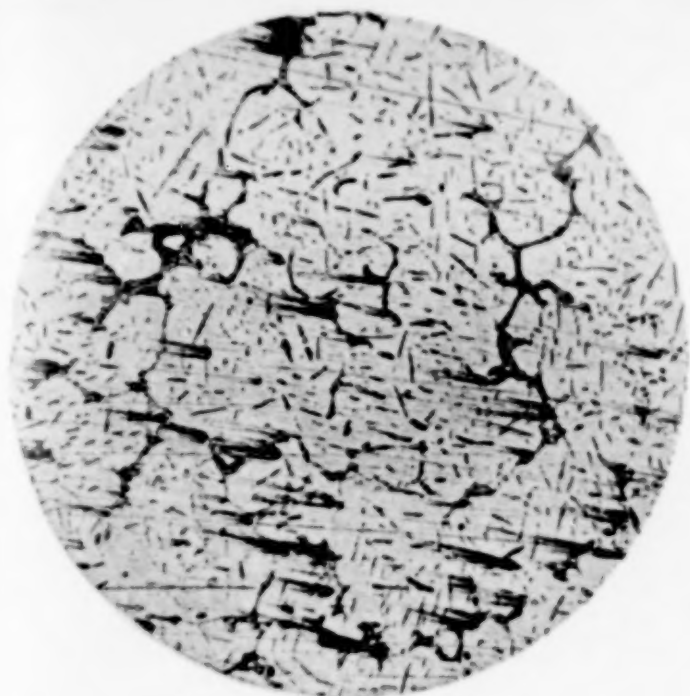


Fig. 1.  
65% Fe + 35% Al  
68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.

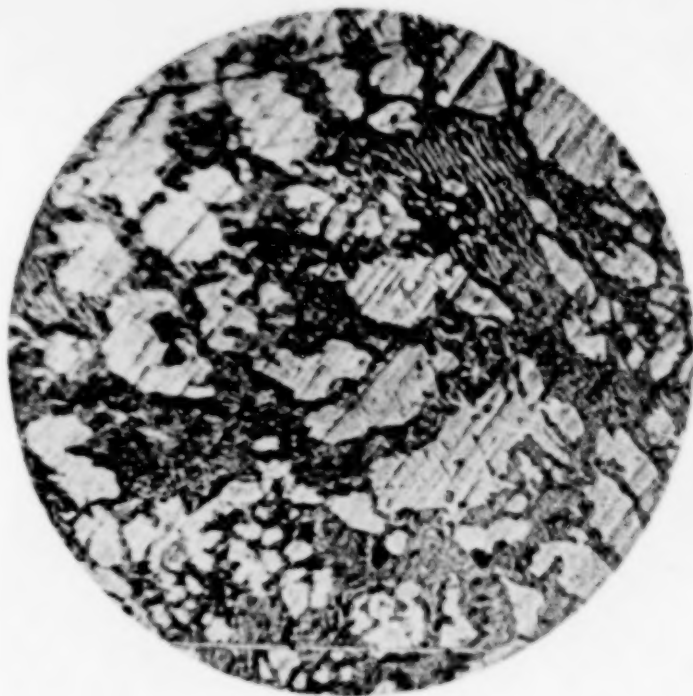


Fig. 2.  
60% Fe + 40% Al  
180fache Vergrößerung.  
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 3.  
57,5% Fe + 42,5% Al  
180fache Vergrößerung.  
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 4.  
55% Fe + 45% Al  
180fache Vergrößerung.  
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 5.  
50% Fe + 50% Al  
68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 6.  
30% Fe + 70% Al  
24fache Vergrößerung.  
Geätzt mit verdünnter Salzsäure.





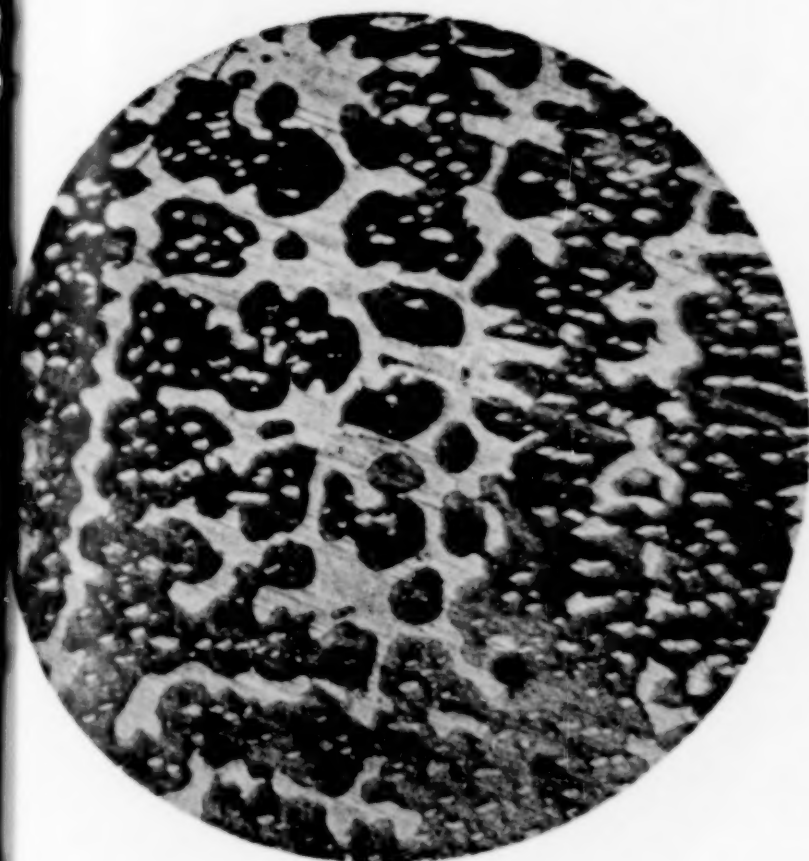


Fig. 1.  
81,25% Ni + 18,75% Al.  
Nach 1 Stunde bei 1250° abgeschreckt.  
68fache Vergrößerung. Geätzt mit  $\text{FeCl}_3$ .



Fig. 2.  
85% Ni + 15% Al.  
Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt.  
68fache Vergrößerung. Geätzt mit  $\text{FeCl}_3$ .

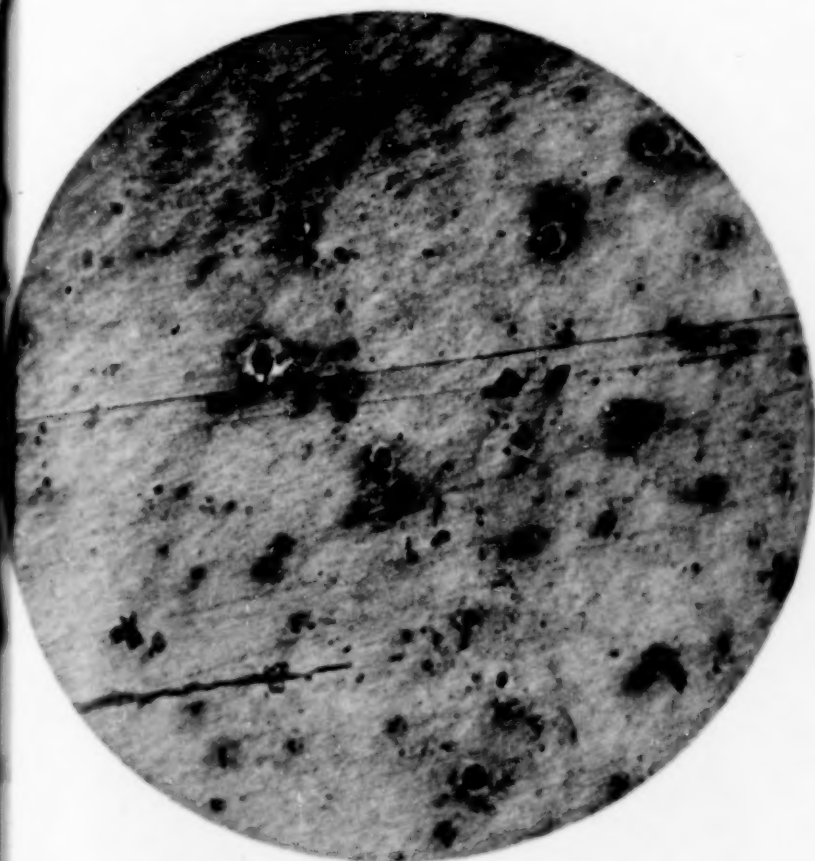


Fig. 3.  
85% Ni + 15% Al.  
Nach 16 Stunden bei 1050° langsam abgekühlt.  
68fache Vergrößerung. Geätzt mit  $\text{FeCl}_3$ .



Fig. 4.  
25% Ni + 75% Al.  
Bei gewöhnlichen Bedingungen abgekühlt.  
24fache Vergrößerung. Geätzt mit  $\text{FeCl}_3$ .





Fig. 1.  
89% Cu + 11% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .



Fig. 2.  
91,4% Cu + 8,6% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .

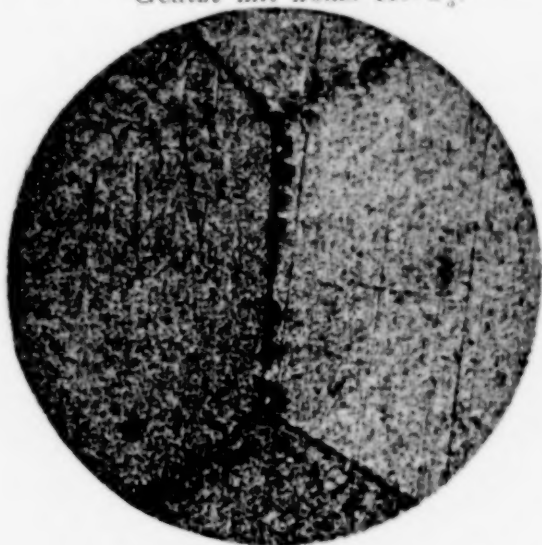


Fig. 3.  
87,6% Cu + 12,4% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .



Fig. 4.  
70% Cu + 30% Al. 68fache Vergröß. Geätzt mit  
konz.  $\text{HNO}_3$ . Nach 8 Stund. bei 600° langs. abgekühlt.

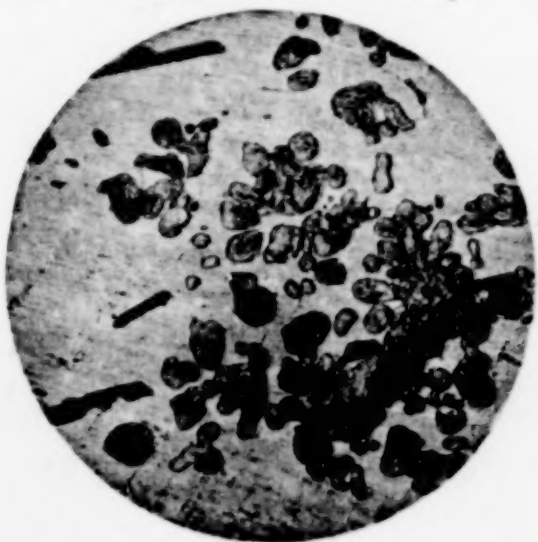


Fig. 5.  
57% Cu + 43% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .



Fig. 6.  
42% Cu + 58% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .



Fig. 7.  
32,5% Cu + 67,5% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{NaOH}$ .

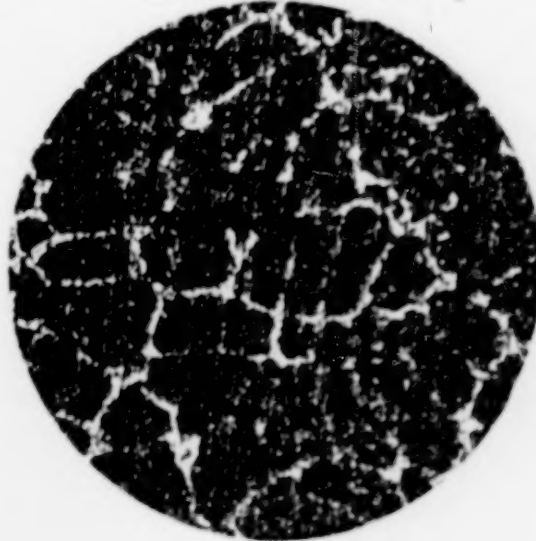


Fig. 8.  
10% Cu + 90% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit konz.  $\text{NaOH}$ .





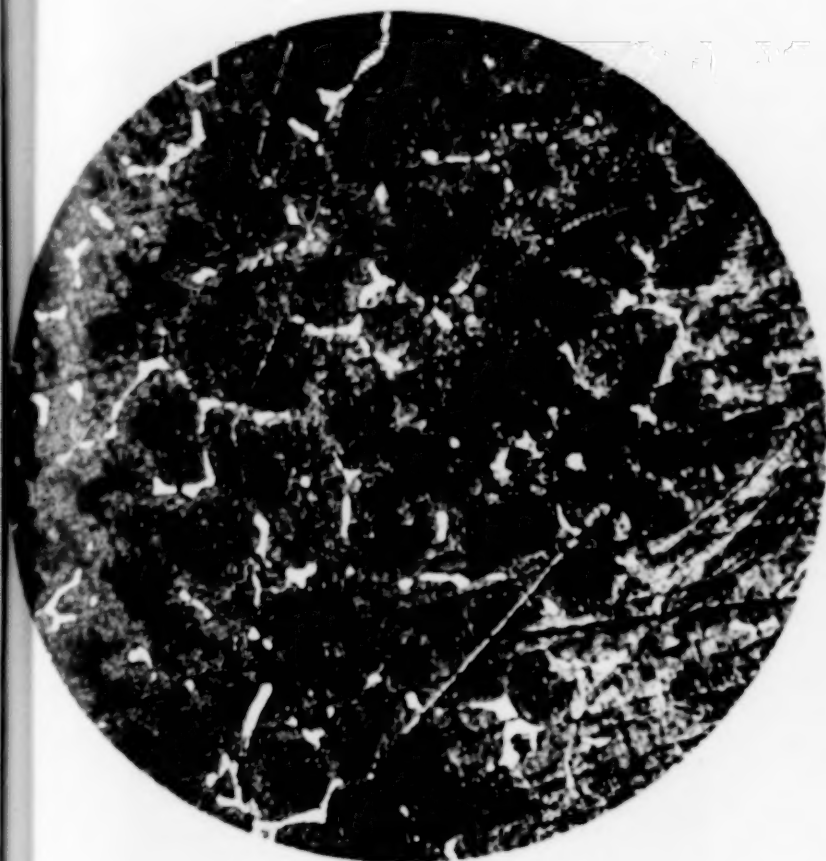


Fig. 1.  
91% Co + 9% Al. Bei gewöhnlichen Bedingungen  
abgekühlt. 68fache Vergrößerung. Geätzt m.  $\text{FeCl}_3$ .

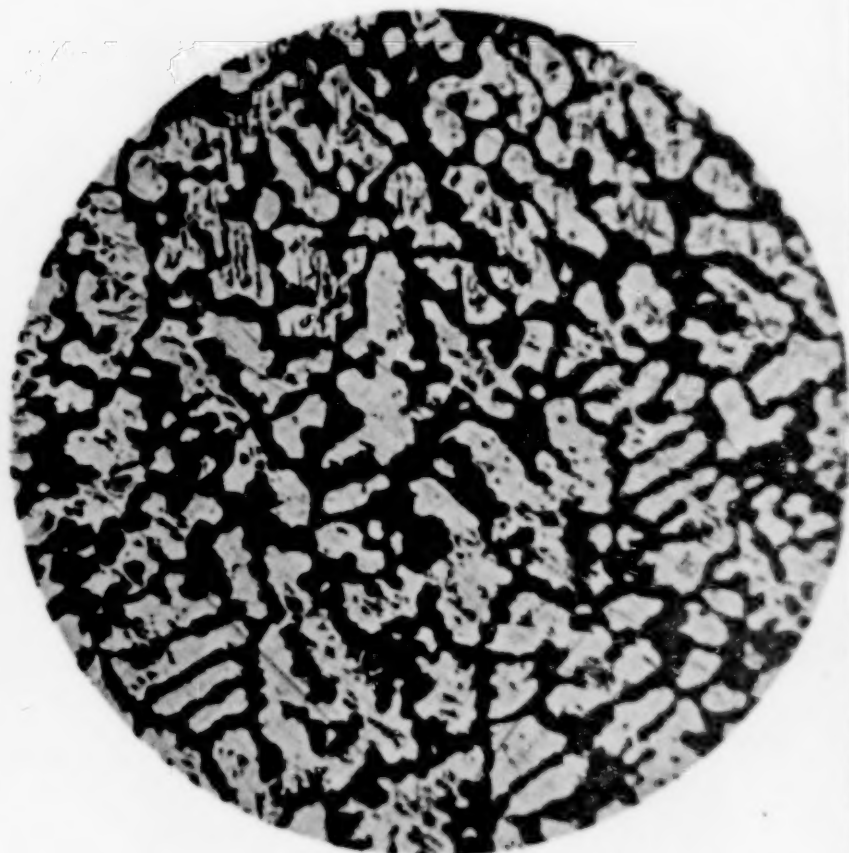


Fig. 2.  
87,5% Co + 12,5% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit  $\text{FeCl}_3$ .



Fig. 3.  
85% Co + 15% Al. 68fache Vergrößerung.  
Geätzt mit  $\text{FeCl}_3$ .



Fig. 4.  
15% Co + 85% Al. Nach 20 Stunden bei 500°.  
Nicht geätzt. 24fache Vergrößerung.



[illegible text]

[illegible text]



[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]

[illegible text]



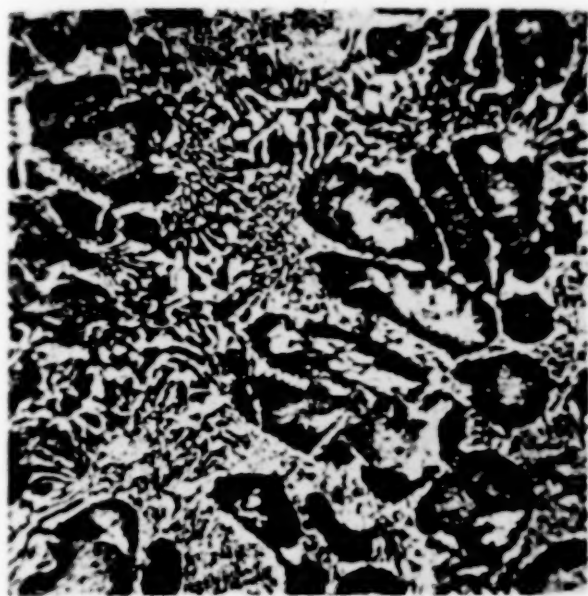


Fig. 1.  
6,5 At.-Proz. 180fache Vergrößerung.

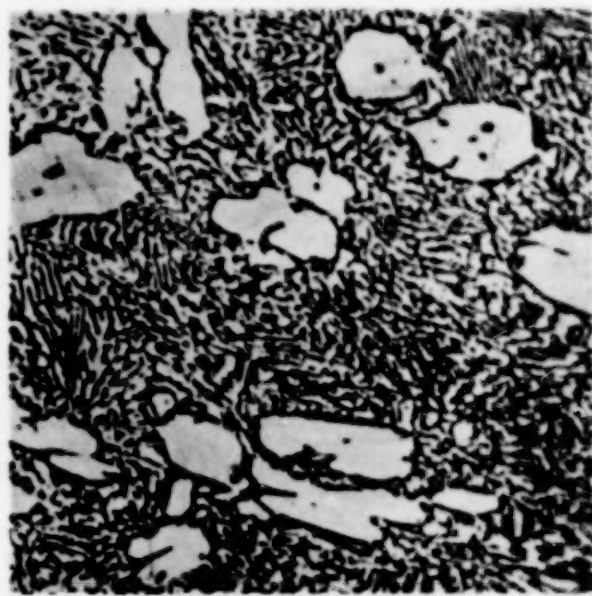


Fig. 2.  
10,4 At.-Proz. 90fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
18,1 At.-Proz. 50fache Vergrößerung.

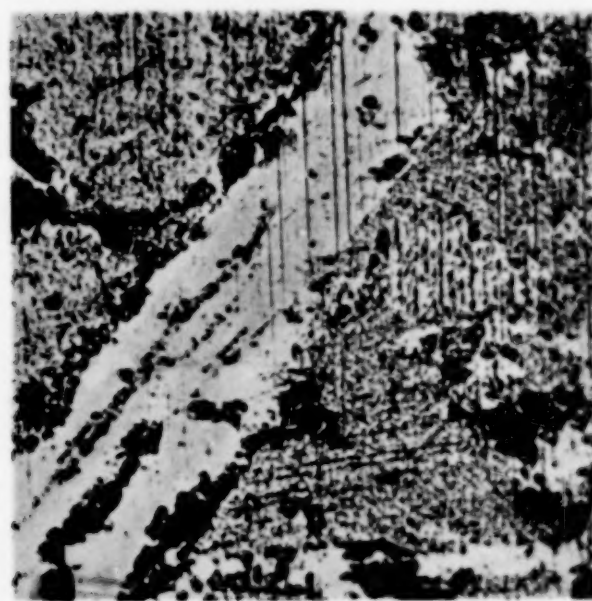


Fig. 4.  
38,3 At.-Proz. 90fache Vergrößerung.

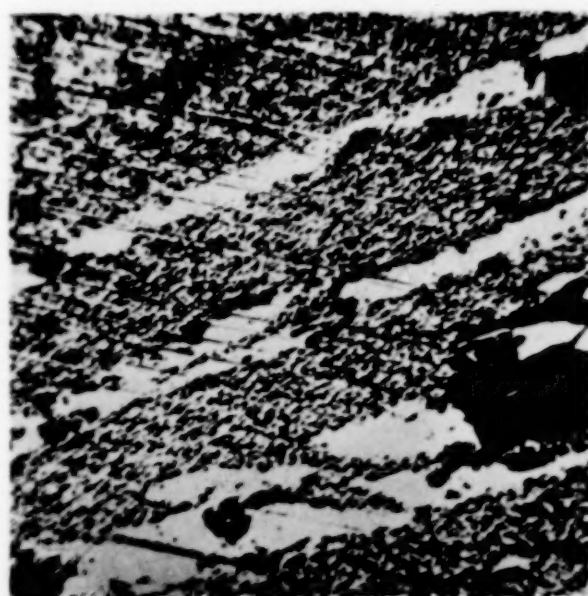


Fig. 5.  
41,4 At.-Proz. 180fache Vergrößerung.



Fig. 6.  
47 At.-Proz. 180fache Vergrößerung.



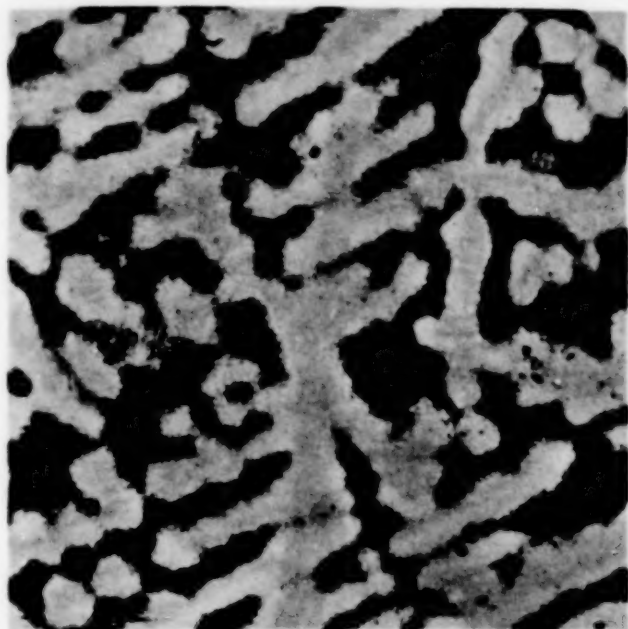


Fig. 1.  
87,5 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.



Fig. 2.  
87,5 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

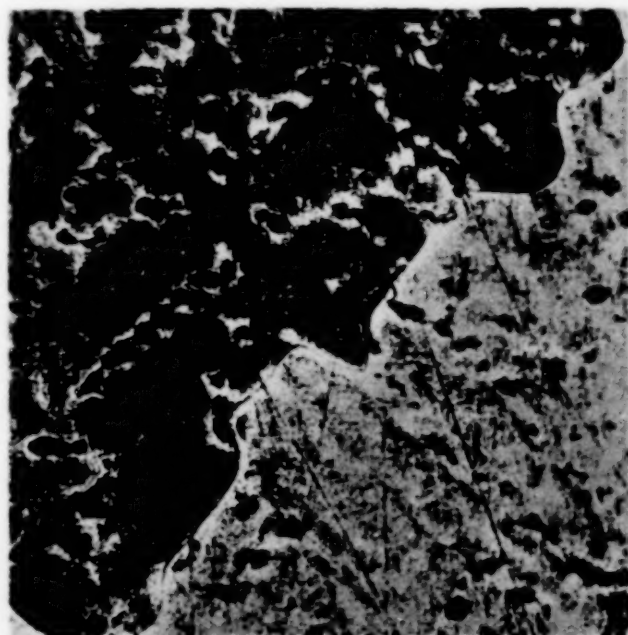


Fig. 3.  
87,5 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
68,8 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

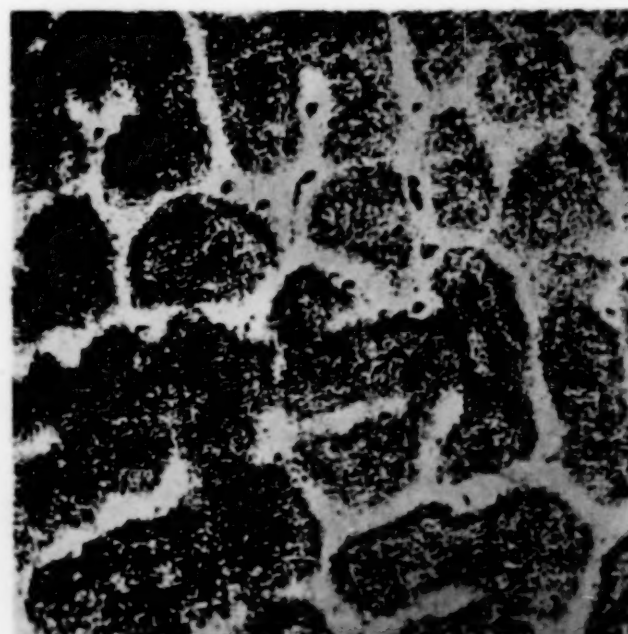


Fig. 5.  
61,24 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

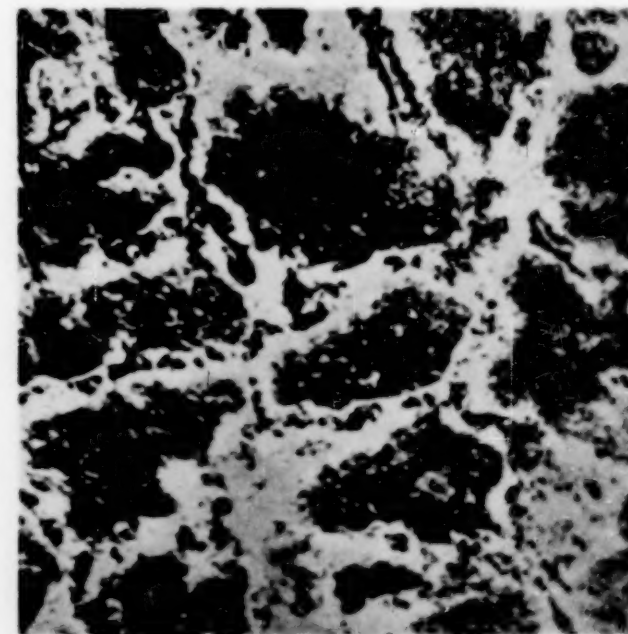


Fig. 6.  
42,25 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.







Fig. 7.  
8 At.-Proz. Cu. 100fache Vergrößerung.

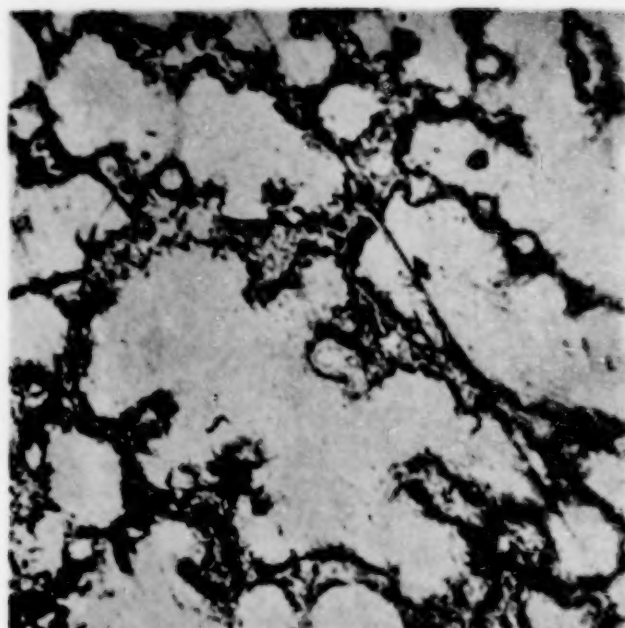


Fig. 8.  
79,5 At.-Proz. Ni.

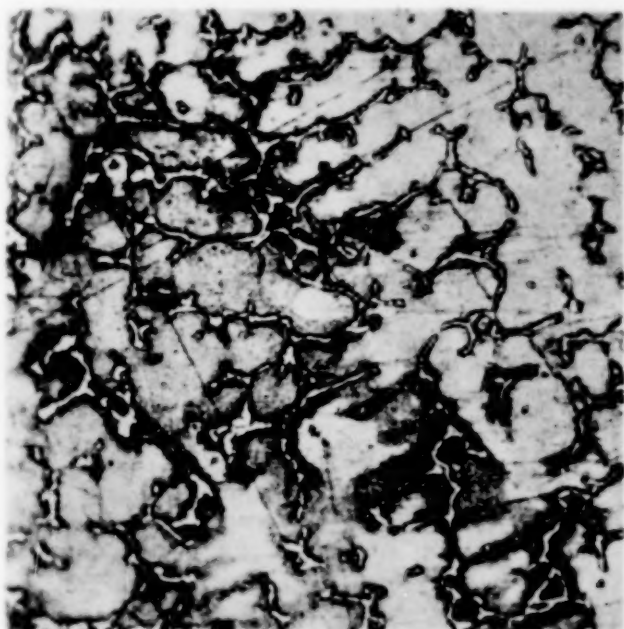


Fig. 9.  
60,2 At.-Proz. Ni. 100fache Vergrößerung.

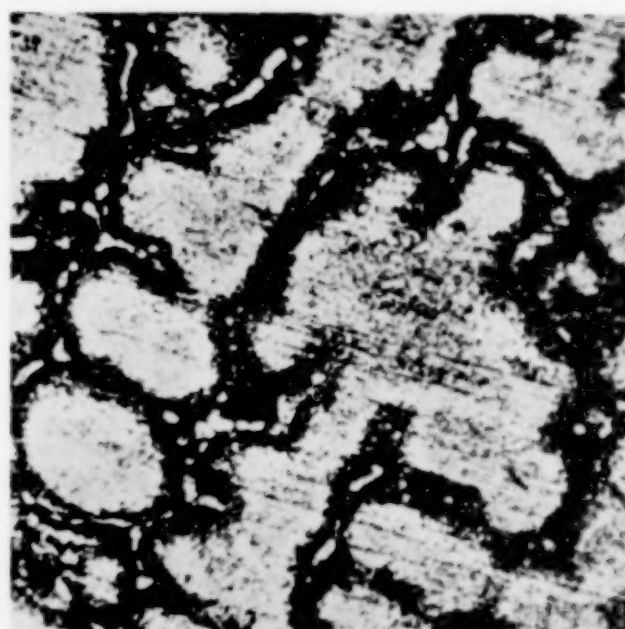


Fig. 10.  
60,0 At.-Proz. Ni. 100fache Vergrößerung.

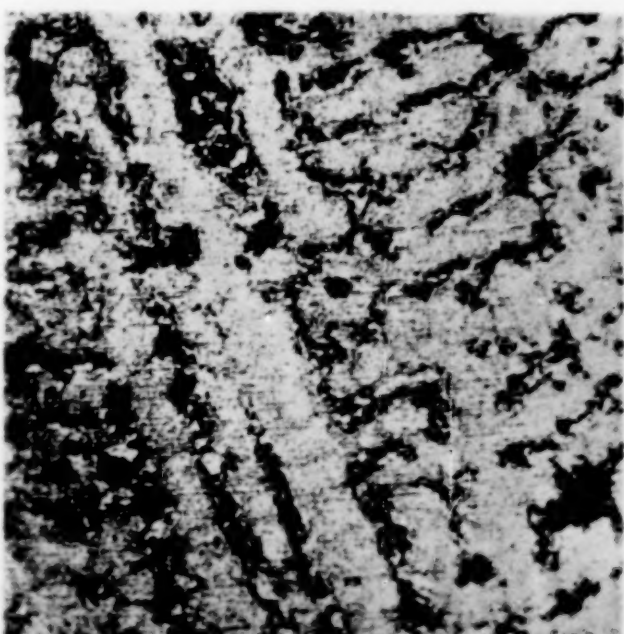


Fig. 11.  
42,85 At.-Proz. Ni. 100fache Vergrößerung.

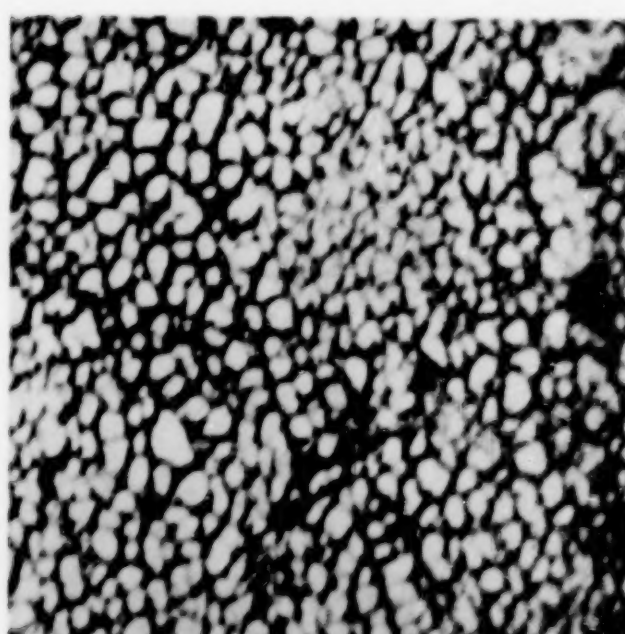


Fig. 12.  
42,85 At.-Proz. Ni. 550fache Vergrößerung.







Fig. 1.  
29 Molekular-Proz.  $K_2CrO_4$ .  
150 fache Vergrößerung.

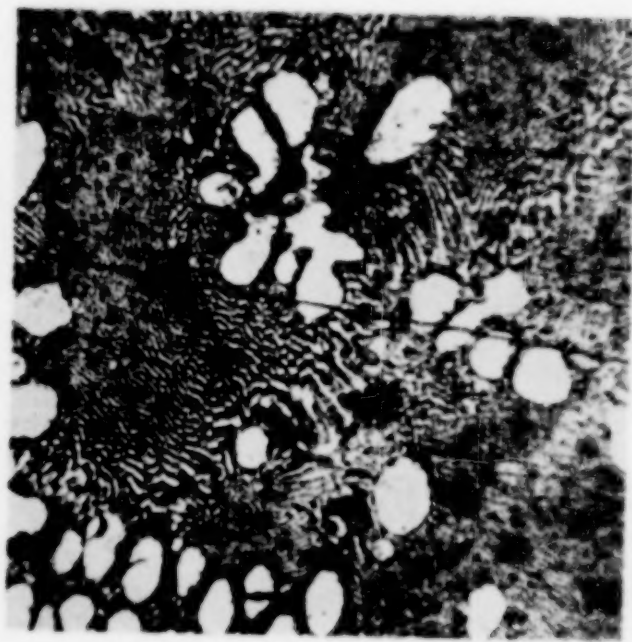


Fig. 2.  
38 Molekular-Proz.  $K_2CrO_4$ .  
150 fache Vergrößerung.

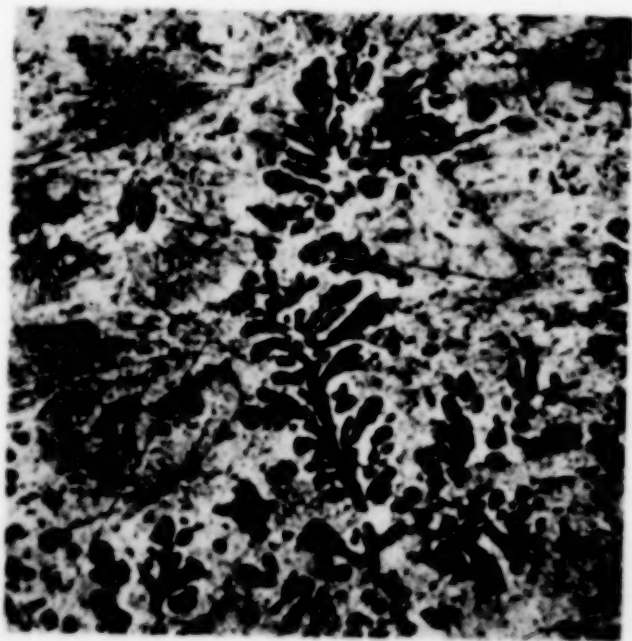


Fig. 3.  
50 Molekular-Proz.  $K_2Cr_2O_7$ .  
150 fache Vergrößerung.

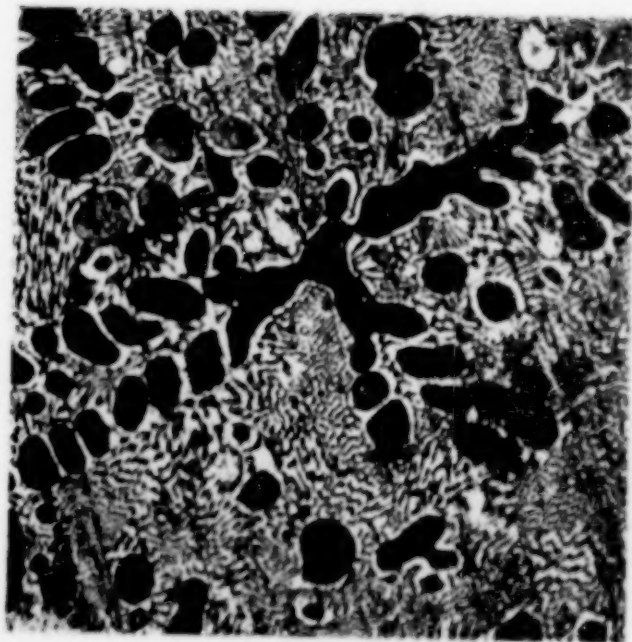


Fig. 4.  
65 Molekular-Proz.  $AgCl$ .  
95 fache Vergrößerung.



Band 57.

(Schlussheft von Band 57.)

Heft 4.

GENERAL LIBRARY,  
UNIV. OF MICH.

APR 85 1908

Zeitschrift  
für  
**Anorganische Chemie.**

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG - Breslau, J. M. VAN BEMMELEN - Leiden, B. BRAUNER - Prag,  
H. LE CHATELIER - Paris, F. W. CLARKE - Washington, A. CLASSEN - Aachen,  
W. CROOKES - London, A. DITTE - Paris, C. FRIEDHEIM - Bern, W. GIBBS - New-  
port, F. HABER - Karlsruhe, W. HEMPEL - Dresden, J. H. VAN'T HOFF - Berlin,  
S. M. JÖRGENSEN - Kopenhagen, F. KEHRMANN - Genf, K. KRAUT - Hannover,  
F. W. KÜSTER - Charlottenburg, G. LUNGE - Zürich, J. W. MALLET - Virginia,  
L. MOND - London, W. NERNST - Berlin, TH. W. RICHARDS - Cambridge, Mass.,  
H. E. ROSCOE - London, A. ROSENHEIM - Berlin, K. SEUBERT - Hannover,  
W. SPRING - Lüttich, T. E. THORPE - London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

Ausgegeben am 27. März 1908. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften  
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.  
Einzelpreis dieses Heftes M. 2.50.



## Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Henry George Denham, Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des blauen und grünen Chromisulfats. Mit 1 Figur im Text. (18. Januar 1908.) . . . . .	361
Henry George Denham, Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co. Mit 3 Figuren im Text. (18. Januar 1908.) . . . . .	378
Hartwig Franzen, Zur Analyse hochprozentiger Gase. Mit 1 Figur im Text. (21. Januar 1908.) . . . . .	395
Lothar Wöhler und Friedr. Martin, Eine neue Oxydationsstufe des Palladiums. (8. Februar 1908.) . . . . .	398
F. Jost, Über das Ammoniakgleichgewicht. (Mit 1 Figur im Text. (25. Februar 1908.) . . . . .	414
<hr/>	
Autorenregister für die Bände 55, 56, 57 . . . . .	431
Sachregister für die Bände 55, 56, 57 . . . . .	436
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 57.	

Dieses Heft ist ausgegeben am 27. März 1908.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 17. März 1908).

- O. Rabe, Studien über Thalliumoxyde IV. (25. Februar 1908.)  
S. H. C. Briggs, Über Chromate. (2. März 1908.)  
F. A. Gooch und F. B. Beyer, Der Gebrauch des Filtriertiegels bei der elektrolytischen Analyse. (2. März 1908.)  
R. Vogel und G. Tammann, Met. Mit. LXII. Vanadin-Eisenlegierungen. (2. März 1908.)  
O. Sackur und H. Pick, Zur Kenntnis der Kupfer-Zinnlegierungen. (3. März 1908.)  
W. Hinrichsen, Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien. (10. März 1908.)  
W. Hinrichsen, Über die Darstellung von reinem Chlorammonium. (10. März 1908.)  
W. Fraenkel, Met. Mit. LXIII. Über Silicium-Aluminiumlegierungen. (17. März 1908.)  
E. Groschuff, Das Verhalten der Chromate bei höheren Temperaturen. (17. März 1908.)  
E. Groschuff, Über wasserfreie Molybdate. (17. März 1908.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

# Atomgewichts-Tabelle.

## 1908.

Ag	Silber	107.93	N	Stickstoff	14.01
Al	Aluminium	27.1	Na	Natrium	23.05
Ar	Argon	39.9	Nb	Niobium	94
As	Arsen	75.0	Nd	Neodymium	143.6
Au	Gold	197.2	Ne	Neon	20
B	Bor	11.0	Ni	Nickel	58.7
Ba	Barium	137.4	O	Sauerstoff	16.000
Be	Beryllium	9.1	Os	Osmium	191
Bi	Wismut	208.0	P	Phosphor	31.0
Br	Brom	79.96	Pb	Blei	206.9
C	Kohlenstoff	12.00	Pd	Palladium	106.5
Ca	Calcium	40.1	Pr	Praseodym	140.5
Cd	Cadmium	112.4	Pt	Platin	194.8
Ce	Cerium	140.25	Ra	Radium	225
Cl	Chlor	35.45	Rb	Rubidium	85.5
Co	Kobalt	59.0	Rh	Rhodium	103.0
Cr	Chrom	52.1	Ru	Ruthenium	101.7
Cs	Cäsium	132.9	S	Schwefel	32.06
Cu	Kupfer	63.6	Sb	Antimon	120.2
Dy	Dysprosium	162.5	Sc	Scandium	44.1
Er	Erbium	166~	Se	Selen	79.2
Eu	Europium	152	Si	Silicium	28.4
F	Fluor	19.0	Sm	Samarium	150.3
Fe	Eisen	55.9	Sn	Zinn	119.0
Ga	Gallium	70	Sr	Strontium	87.6
Gd	Gadolinium	156	Ta	Tantal	181
Ge	Germanium	72.5	Tb	Terbium	159
H	Wasserstoff	1.008	Te	Tellur	127.6
He	Helium	4.0	Th	Thor	232.5
Hg	Quecksilber	200.0	Ti	Titan	48.1
In	Indium	115	Tl	Thallium	204.1
Ir	Iridium	193.0	Tu	Thulium	171
J	Jod	126.97	U	Uran	238.5
K	Kalium	39.15	V	Vanadium	51.2
Kr	Krypton	81.8	W	Wolfram	184
La	Lanthan	138.9	X	Xenon	128
Li	Lithium	7.03	Y	Yttrium	89.0
Mg	Magnesium	24.36	Yb	Ytterbium	173.0
Mn	Mangan	55.0	Zn	Zink	65.4
Mo	Molybdän	96.0	Zr	Zirkonium	90.6

Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die vorliegende Tabelle alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet.

*Für die Abonnenten der „Zeitschrift für anorganische Chemie“.*





**Manuskriptsendungen.** Originalarbeiten sind unter der Adresse:

*Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum,*  
einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.  
Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

**Abbildungen und Figuren.** Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

**Übersetzungen.** Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

**Korrekturen.** Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

*Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1*  
zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

**Drucklegung.** Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

**Sonderabzüge.** Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.



Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Neuigkeiten 1907:

## Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.

Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme

von

**G. Tammann**

in Göttingen.

Mit 28 Abbildungen im Text.

Preis M. 9.—.

## Metallographie in elementarer Darstellung.

Von

**Dr. Rudolf Ruer,**

Privatdozent an der Universität Göttingen.

Mit 127 Abbildungen im Text und 5 Tafeln.

Preis brosch. M. 10.—, geb. M. 11.50.

## Physikalisch-chemische Übungen.

Von

**Dr. W. A. Roth**

a. o. Prof. in Greifswald.

Mit 44 Abbildungen im Text.

Preis gebunden M. 5.—.

## Die physikalisch-chemischen Eigen- schaften des metallischen Selens.

Von

**Robert Marc.**

Mit 17 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Preis M. 4.—.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

